

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт з курсу
«Технологія виробництва синтетичних та природних клеїв та герметиків»
для студентів спеціальності 6.05130108
"Хімічні технології високомолекулярних сполук"

Затверджено на засіданні

Кафедри технології пластичних мас і

біологічно активних полімерів, протокол №6 від 17.12.2015

Харків 2015

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Технологія виробництва синтетичних та природних клеїв та герметиків» для студентів 6.05130108 "Хімічні технології високомолекулярних сполук"/ Уклад. Г.М. Черкашина, В.В. Лебедєв, М.Р. Дуднік – Харків: НТУ «ХП», 2015. – 72 с.

Укладачі Г.М. Черкашина,

В.В. Лебедєв,

М.Р. Дуднік

Рецензент О.М. Рассоха

Кафедра технології пластичних мас і біологічно активних полімерів

1. ПОЛІМЕРНІ КЛЕЇ

ВСТУП

З кожним роком полімерні клеї знаходять все більш широке застосування в різних галузях промисловості, науки і техніки. У будівництві, машинобудуванні, приладобудуванні, радіо- і електротехніці, деревообробній і легкій промисловості склеювання стає важливою ланкою технологічних процесів. Використання синтетичних полімерних матеріалів і пластмас у промисловості висуває проблему з'єднання деталей, виготовлених з цих матеріалів, оскільки відомі способи – зварювання, згинчування, склепування – часто виявляються незадовільними. При з'єднанні різнорідних матеріалів – пластмас з металами, гуми з металами, пластмас зі склом, бетоном, керамікою – застосування клеїв виявляється більш вигідним, а в ряді випадків і незамінним.

Постійно росте і розширюється гама полімерних клеїв, їхня типологія та напрямки використання. На сьогодні полімерні клеї за хімічною природою загалом класифікують як термореактивні (реактивні) та термопластичні.

Термореактивні клеї – це композиції на основі мономерів та реакційно-здатних синтетичних олігомерів (феноло-формальдегідних, фуранових, епоксидних та ін.), які утворюють у більшості випадків міцні й теплостійкі клейові з'єднання. У них при склеюванні змінюється хімічна структура, і клеї з пластичного стану необоротно переходять у склоподібний або еластичний в результаті протікання хімічної реакції – поліконденсації, полімеризації або поліприєднання.

Термопластичні клеї – композиції на основі термопластів (полівінілацетат, поліізобутилен та ін.) характеризуються порівняно невисокою теплостійкістю та повзучістю під навантаженням. У них хімічна структура при склеюванні не змінюється. Ці клеї структуруються в результаті видалення розчинника (клеї-розчини) або застигання розтопу (клеї-розтопи, або термоплавкі клеї).

Крім цих основних двох груп, існують полімерні клеї на основі еластомерів. Клейові з'єднання на їх основі стійкі до дії ударних і вібраційних навантажень, підвищеної температури та агресивних середовищ.

Також широке застосування знаходять клеї на основі природних полімерів тваринного та рослинного походження.

1.1 ПРИРОДНІ КЛЕЇ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 ВИГОТОВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ КЛЕЇВ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Природні клеї тваринного походження. Ці клеї виробляються на основі продуктів переробки міздри, кісток і луски (клеюча речовина – колаген), крові (альбумін) та молока (казеїн).

Глютинові або колагенові клеї одержують з матеріалів, в яких багато колагену – міздрі, кісток і сухожиль тварин, риба'ячих плавальних міхурів, луски та ін. При нагріванні у воді колагену, що є клеючою основою кісткового, міздрового і риба'ячого клею, він переходить у глютин, тому прийнято ці клеї називати глютиновими (у побуті вони відомі під назвою столярний клей). Глютин має такі властивості: набухає в холодній воді, розчиняється при нагріванні та утворює колоїдні розчини, які після охолодження перетворюються в пружну драглеподібну масу. Під дією високих температур, а також при обробці кислотами та лугами глютин розкладається і втрачає свою клеючу здатність. Під впливом різних речовин (двохромовокислового калію, формальдегіду, розчинних сполук алюмінію та заліза) глютин втрачає здатність набухати у воді і стає нерозчинним.

Залежно від вихідної сировини, глютинові клеї підрозділяються на три види: міздрові, кісткові та риба'ячі.

Міздровий клей виготовляють з підшкірної тканини шкір тварин (міздри), сухожиль, хрящів та інших відходів м'ясопродуктів. Сировина обробляється у вапняному молоці, а потім розчином соляної або сірчаної кислоти. Для одержання з міздри високоякісного клею її варять при температурі 80-90 °С.

Сухий міздровий клей виробляється у вигляді плиток, подрібненим і в лусочках. Колір клею – від ясно-жовтого до темно-коричневого. У тонких шарах плитки клею повинні просвічуватись. За якістю клей випускається п'яти сортів: екстра, вищий, 1-й, 2-й і 3-й. Із сухого рідкий клей для роботи готується так само, як і кістковий. Розчин гарячого клею не повинен мати гнильного запаху.

Кістковий клей виготовляють з кісток тварин. Їх очищають, подрібнюють, знежирюють, обробляють слабким розчином сірчаної кислоти для видалення мінеральних солей і потім варять в спеціальних апаратах, у яких кістки піддаються багаторазовому впливу пари та води. В результаті такої обробки, наявний у кістках колаген переходить у глютин.

Кістковий клей випускається чотирьох сортів: вищий, 1-й, 2-й, 3-й. Сухі плитки клею мають довжину 80-150 мм і товщину 10-16 мм. Суха тверда блискуча поверхня клею може бути від темно-жовтого до темно-коричневого кольору, з вологістю 17 %. Промисловістю випускається також твердий подрібнений клей і драглеподібний клей «Галерта», але він дуже швидко загниває через малу грибостійкість. Щоб із сухого клею приготувати рідкий, плитки розбивають на шматки, подрібнюють і замочують на 24 години в холодній воді, потім варять на водяній бані впродовж 40-50 хв.

Для виробництва риб'ячого клею можуть бути використані плавальні міхури, луска, плавці, кістки й шкіра риби. Для виробництва клею плавальний міхур очищають від зовнішнього та внутрішнього шарів, висушують, відбілюють і варять при температурі 40 °С. Риб'ячу луску знежирюють лугом або бензином, обробляють соляною кислотою, промивають водою, нейтралізують, варять і обробляють клейовий бульйон звичайним способом.

Сухий риб'ячий клей випускають у вигляді плиток, таблеток, лусочок і порошку. Клей «Галерта» являє собою драглі з вологістю 50-60 %. Найчастіше при склеюванні деревини застосовується плитковий клей.

Широке поширення як основа для клею знаходить також технічний желатин, що являє собою чистий глютин. На відміну від кісткового й м'язового клеїв його одержують із добірної сировини: рогового стрижня, тобто гудзикової та лобової кістки. Випускається желатин таких видів: харчовий, фотографічний і технічний. Технічний і фотографічний желатини широко використовуються в живопису при ґрунтуванні полотен, а також для склеювання паперу і т.п.

Альбумінові клеї одержують переробкою альбуміну крові тварин, з якого виробляють сухий продукт у вигляді кристалів або пилу. Основна складова частина альбумінового клею – альбумін, який знаходиться в крові тварин. Його отримують шляхом випарювання до суха сироватки крові тварин. Клеючою речовиною цього клею є білки. Залежно від способу сушіння кров'яної сироватки альбумін може бути кристалічний або пилоподібний. Кристалічний альбумін має вигляд блискучих лусочок чорного кольору з червонуватим відливом. Пилоподібний альбумін являє собою порошок червонясто-коричневого кольору. Технічний альбумін, з якого готують клеї, має різні доданки. Альбумінові клеї більш водотривкі, ніж казеїнові, однак їх клейовий шов піддається набряканню. Склеювання проходить завдяки тому, що альбумін при нагріванні вище 63 °С скипається і надалі твердіє, перетворюючись у нерозчинну речовину.

Казеїнові клеї містять клеючу речовину казеїн, який отримують зі знежиреного молока при дії на нього сичугового ферменту або кислот (звичайно сірчаної або соляної). Казеїн також виготовляють із сухого знежиреного сиру, який містить до 80-90 % білка і одержують з молока тварин. Сухий казеїн у вигляді твердих зерен розміром 5-10 мм або порошку при вологості 12 % має питому вагу 1,259 г/см³. При дії на казеїн гашеного вапна утворюється колоїдний розчин з високою здатністю до склеювання.

За способом приготування казеїнові клеї можуть бути рідкозмішувані та порошкові. Клейовий казеїновий порошок випускається чотирьох сортів: вищий, 1-й, 2-й і 3-й. Для збільшення життєздатності казеїнових клеїв до їх складу вводять лути або натрієві солі, для підвищення водостійкості казеїн попередньо обробляють оксидами або гідроксидами важких або лужноземельних металів, найчастіше Са(ОН)₂. Міцність з'єднань на основі казеїнових клеїв вища, ніж на основі глютинових, однак їх атмосферостійкість невисока.

Технологія отримання кісткового клею

Мета роботи: отримання кісткового клею.

Сировина (реактиви): клей кістковий – 100 г, вода – 200 мл, фенол (5 %-вий розчин) – 2 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 500 мл, водяна баня.

Хід роботи

Кістковий клей завантажують в стакан місткістю 500 мл, заливають водою і залишають набухати впродовж 8-10 годин. Потім набряклий кістковий клей розварюють на бані при температурі не вище 60-65 °С. Клей вважається готовим, якщо при захопленні кистю (щіткою) він стікає з неї без помітних згустків. До готового розчину клею додають розчин фенолу для запобігання його загнивання.

Технологія отримання казеїнового клею

Мета роботи: отримання казеїнового клею.

Сировина (реактиви): казеїн (порошок) – 100 г, їдкий натр – 4 г, сода кальцинована – 16 г, аміак (28 %-вий розчин) – 13 мл, бура – 15 г, тринатрійфосфат (кристалічний) – 12,5 г, фтористий натрій – 6,4 г, вода – 600 мл.

Устаткування, прилади: стакани місткістю 500 та 1000 мл, водяна баня.

Хід роботи

Казеїн в лугах розчиняється як при підігріві, так і при кімнатній температурі, тому для приготування казеїнового клею застосовують два способи.

1-й спосіб. Казеїн в кількості 100 г завантажують в стакан місткістю 1000 мл, додають до нього 300-400 мл води і залишають на 8-10 годин для набухання. Паралельно готують лужний розчин, для чого їдкий натр, соду кальциновану, аміак (28 %-вий розчин), буру, тринатрійфосфат (кристалічний), фтористий натрій змішують з 200-300 мл води до отримання однорідного розчину. В розчин набряклого казеїну при постійному перемішуванні поступово додають лужний розчин до отримання однорідної клейової композиції.

2-й спосіб. Казеїн в кількості 100 г завантажують в стакан місткістю 1000 мл і додають до нього 300-400 г води. Стакан переносять на водяну баню і проводять попереднє набухання казеїну в підігрій до 35-40 °С воді. Паралельно готують лужний розчин, для чого їдкий натр, соду кальциновану, аміак (28 %-вий розчин), буру, тринатрійфосфат (кристалічний), фтористий натрій змішують з 200-300 мл води до отримання однорідного розчину. До розчину набряклого казеїну при постійному перемішуванні додають лужний розчин і температуру водяної бані піднімають до 60 °С, при цьому казеїн розчиняється. Процес ведуть до отримання однорідної клейової композиції. За цим способом швидкість розчинення казеїну значно вища.

Технологія отримання альбумінового клею

Мета роботи: отримання альбумінового клею.

Сировина (реактиви): альбумін – 50 г, вода – 450 мл, вапняне молоко (18-вий розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$) – 4 г.

Устаткування, прилади: стакани місткістю 1000 мл, водяна баня.

Хід роботи

Сухий (кристалічний) альбумін завантажують в стакан місткістю 1000 мл, заливають водою в кількості 200 мл і залишають набухати впродовж 1,5-2,0 годин. В одержаний розчин, після його ретельного перемішування, додають 250 мл води і вапняне молоко. Клейову композицію підігрівають на водяній бані до температури 28-30 °С при постійному перемішуванні. Процес ведуть до отримання однорідної клейової композиції.

Дослідження властивостей природних клеїв тваринного походження

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд визначають візуальним оглядом шляхом розгляду в світлі налитого клею в циліндрі з безбарвного скла місткістю 100 мл.

Визначення рН клею

Апаратура і реактиви: стакан місткістю 150 мл, пробірки, індикаторний папір, ваги.

Виконання аналізу. Наважку клею, приблизно 2 г, вносять в стакан, заливають 100 мл дистильованої води, добре перемішують скляною паличкою і визначають рН у водній витяжці за універсальним індикаторним папером.

Визначення умовної в'язкості

За умовну в'язкість полімерних матеріалів, що характеризуються вільною плинністю, приймають час закінчення безперервного стікання в секундах визначеного об'єму випробовуваного матеріалу через сопло, що калібрується, віскозиметра типу ВЗ-1 або ВЗ-4. Віскозиметр типу ВЗ-4 призначений для полімерів з умовною в'язкістю по цьому віскозиметру від 12 до 200 секунд.

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

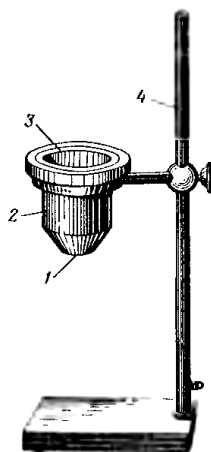


Рис. 1 – Віскозиметр ВЗ-4.

1 – сопло, 2 – воронка, 3 – жолоб, 4 – штатив.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у

віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка клею, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 105±2 °С та витримують до постійної ваги. Після витримки бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення адгезійних властивостей

Апаратура і реактиви: дві смужки паперу для письма №1 розміром 10*3 см кожна, ексікатор, секундомір.

Виконання аналізу. На одну смужку паперу наносять пензликом 0,20-0,25 г клею, рівномірно розподіляючи його тонким шаром, при цьому залишають вільними від клею кінці по 2 см. Потім поверхню, що склеюється, покривають іншою смужкою паперу і щільно притискають. Склеєні смужки переносять в ексікатор з відотною вологістю 55 % і температурою 17-20 °С.

Через 3 хв. визначають тривалість склеювання на зсув, розриваючи смужки паперу за вільні від клею кінці. Відзначають за секундоміром момент, коли склеєні смужки розірвуться по волокнах паперу, а не по клейовому шару.

Визначення тривалості склеювання на відрив проводять через 20 хв., розриваючи смужки за вільні від клею кінці. За секундоміром відзначають той момент, коли склеєні смужки паперу розірвуться по волокнах паперу, а не по клейовому шару.

Визначення тривалості склеювання проводять також для різних матеріалів: папір - скло, папір - метал, папір - папір, папір - дерево.

Техніка безпеки

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів отриманого клею.

Контрольні запитання

1. Природні клеї тваринного походження: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання природних клеїв тваринного походження.
3. Дослідження властивостей природних клеїв тваринного походження.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ВИГОТОВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ КЛЕЇВ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Природні клеї рослинного походження. Основою для одержання клеїв рослинного походження є рослинні смоли, целюлоза, каніфолі, каучуки, крохмаль і його похідні, білок насіння чини, сої, рицини, вики, люпину та ін. Найбільшого поширення знайшли клеї на основі крохмалю, борошна і декстринів.

Для приготування **крохмальних клеїв** використовують кукурудзяний, картопляний і тапіоковий крохмалі. Крохмаль є розповсюдженою основою для виробництва клеїв, які найчастіше застосовуються для склеювання паперу до таких матеріалів, як скло, мінеральна вата та глина. Крохмаль, крім того, може служити відмінним адгезивом для непаперових матеріалів, таких як вугілля і вугільні брикети, мінеральна вата в стельових керамічних елементах перед випалом. Тапіоковий крохмаль дозволяє отримати більш густі й однорідні клеї. Кукурудзяний і рисовий крохмалі вимагають більшого часу для приготування і більш високих температур для досягнення того ж ступеню перетворення. Тапіоковий крохмаль дозволяє отримувати більш міцні адгезиви, він не має запаху і смаку, ідеально підходить для виробництва клею для поштових марок, конвертів і наклею.

Основними інгредієнтами клеїв на основі крохмалю є власно крохмаль, модифікатор (гідроксид натрію), збільшувач в'язкості-стабілізатор (бура) та консервант (натрій-формальдегід). Кількість бури і гідроксиду натрію повинна визначатися експериментально, з урахуванням конкретних вимог до клею.

Основою для одержання **декстринових клеїв** є декстрини – продукти часткового розщеплення крохмалю або глікогену, які утворюються при їх термічній і кислотній обробці або ферментативному гідролізі. Властивості декстринів визначаються в першу чергу їхньою молекулярною масою.

Декстринові клеї являють собою декстрин, розведений у воді з додаванням консерванту. Застосовують ці клеї для склеювання паперу (папір при цьому не жовтіє), для приклеювання паперових етикеток до скла, кераміки. Випускаються під найменуванням декстринового, канцелярського або конторського клею.

Як основу для одержання **борошняних клеїв** використовують борошно різних зернових культур (пшениця, жито, рис, овес, ячмінь, кукурудза, сорго, просо, чумиза, могар та ін.). Основною клеючою речовиною при цьому виступає клейковина – білкова частина борошна, що залишається у вигляді еластичного згустку після вимивання

крохмалю водою з клейстеру. Запасні білки клейковини (проламіни і глутеліни) утримуються в живильній тканині (ендоспермі) зерна. Від їхнього вмісту та властивостей залежать адгезійні характеристики борошняних клеїв.

Борошняні клеї одержали найбільшого поширення при проклейці шпалер і реставрації. Залежно від виду роботи, стану і властивостей паперу застосовують рідкий і густий клеї. Густий борошняний клей застосовують для склеювання щільних паперів, вставки блоку в плетіння, дублювання суперобкладинок тканиною, наклейки етикеток та ін. Рідкий борошняний клей використовують для реставрації книг (дублювання, зміцнення згинів і полів аркуша, доповнення втрачених частин, з'єднання розривів і т.п.).

Клеї на основі крохмалю, декстринів і борошна звичайно називають клейстерами. У клейстери для підвищення їх експлуатаційних властивостей додають такі речовини: гліцерин і мед – пластифікатори, пом'якшувачі та у незначному ступені антисептики; спирт (ректифікат) – знижує поверхневий натяг, поліпшує гідрофільність, проникність клею та прискорює його висихання; формалін – антисептик, що запобігає утворенню цвілі; алюмокалієві галуни – дубитель для паперу.

Технологія отримання крохмального клею

Мета роботи: отримання крохмального клею.

Сировина (реактиви): крохмаль – 100 г, етиловий спирт (96 %-вий розчин) – 40 мл, вода – 110 мл, алюмокалієві галуни – 10 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 500 мл.

Хід роботи

Крохмаль завантажують в стакан місткістю 500 мл, заливають водою в кількості 30 мл і розмішують до тих пір, поки не зникнуть грудки, потім при ретельному перемішуванні вливають кип'яток в кількості 80 мл. Підігрівують одержаний клейстер до кипіння до отримання однорідної маси і додають розчинені в 40 мл етилового спирту алюмокалієві галуни. Перемішування клею ведуть до отримання однорідної клейової композиції.

Технологія отримання декстринового клею

Мета роботи: отримання декстринового клею.

Сировина (реактиви): декстрин – 60 г, гліцерин – 10 мл, столовий оцет – 10 мл, вода – 150 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 500 мл.

Хід роботи

Декстрин завантажують в стакан місткістю 500 мл, заливають водою в кількості 50 мл і розмішують до утворення однорідної маси. Потім в стакан при ретельному перемішуванні вливають кип'яток в кількості 80 мл, столовий оцет і гліцерин. Перемішування клею ведуть до отримання однорідної клейової композиції.

Технологія отримання борошняного клею

Мета роботи: отримання борошняного клею.

Сировина (реактиви): борошно пшеничне – 65 г, желатин – 12 г, гліцерин – 8 мл, бура – 12,5 г, вода – 500 мл.

Устаткування, прилади: стакани місткістю 200 та 1000 мл, водяна баня.

Хід роботи

Желатин замочують в 100 мл теплої води на 4 години (можна на ніч). Борошно просушують в сушильній шафі впродовж 1 години, після охолодження просівають крізь сито. Просушене борошно засипають в стакан місткістю 200 мл, заливають водою в кількості 100 мл і перемішують до утворення однорідної маси. Одержаний розчин виливають в стакан (об'єм 1000 мл) з 300 мл кип'ятку. Одержаний клейстер варять в стакані на киплячій водяній бані впродовж 20 хв. з постійним перемішуванням, не допускаючи утворення грудочок. Після закінчення заварювання в теплий клейстер вводять при ретельному перемішуванні розчин желатину, нагрітий до 50-60 °С, після охолодження – гліцерин і буру. Перемішування клею ведуть до отримання однорідної клейової композиції.

Дослідження властивостей природних клеїв рослинного походження

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд визначають візуальним оглядом шляхом розгляду в світлі налитого клею в циліндрі з безбарвного скла місткістю 100 мл.

Визначення рН клею

Апаратура і реактиви: стакан місткістю 150 мл, пробірки, індикаторний папір, ваги.

Виконання аналізу. Наважку клею, приблизно 2 г, вносять в стакан, заливають 100 мл дистильованої води, добре перемішують скляною паличкою і визначають рН у водній витяжці за універсальним індикаторним папером.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексикатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка клею, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 105±2 °С та витримують до постійної ваги. Після витримки бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексикаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення стійкості проти загнивання

Апаратура і реактиви: електрична плитка, стакан місткістю 500 мл, конічна колба місткістю 100 мл, сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2°С, термостат, дистильована вода – 300 мл, ваги.

Виконання аналізу. До наважки клею 50 г, узятій з точністю до 0,01 г в стакан місткістю 500 мл підливають 100 мл холодної дистильованої води і ретельно розмішують. Потім вливають ще 200 мл гарячої дистильованої води і нагрівають вміст на електричній плитці до кипіння при постійному перемішуванні. Після заварювання знімають з вогню і охолоджують.

У чисту конічну колбу місткістю 100 мл, заздалегідь висушену впродовж 30 хв. в сушильній шафі при 105±2 °С, наливають 100 мл завареного клею. Колбу закривають

ватяною пробкою, переносять в термостат і витримують 3 доби при 35-38 °С, після чого не повинно бути ознак цвілі. Випробування можна проводити при 18-30 °С впродовж 10 діб.

Визначення адгезійних властивостей

Апаратура і реактиви: дві смужки паперу для письма №1 розміром 5*15 см кожна, ексикатор, секундомір.

Виконання аналізу. Беруть дві смужки паперу, на одну з них кистю наносять тонким рівномірним шаром клей, залишаючи один кінець непромазаним. Накладають на неї другу, чисту смужку паперу і притискають до першої. Зразок висушують впродовж 2 години при 20 °С в ексикаторі, потім смужки беруть за вільні від клею кінці і розривають (випробування на розшаровування), спостерігаючи за характером розриву. Адгезійні властивості вважають задовільними, якщо папір розривається по фактурі.

Техніка безпеки

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів отриманого клею.

Контрольні запитання

1. Природні клеї рослинного походження: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання природних клеїв рослинного походження.
3. Дослідження властивостей природних клеїв рослинного походження.

1.2 СИНТЕТИЧНІ КЛЕЇ

1.2.1 КЛЕЇ НА ОСНОВІ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ПОЛІМЕРІВ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ НЕМОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Феноло-формальдегідні (ФФ) олігомери є основною складовою частиною численних клейових композицій, що характеризуються корисним комплексом властивостей. Вони знайшли широке застосування при склеюванні металів, деревини, пластмас і ряду інших матеріалів.

ФФ олігомери отримують поліконденсацією фенолу з формальдегідом. Залежно від співвідношення вихідних реагентів і умов поліконденсації можуть бути отримані олігомери з різними властивостями. Так, при еквімолярному співвідношенні реагентів або при надлишку формальдегіду в присутності лужного каталізатору утворюються ФФ олігомери резольного типу, при надлишку фенолу в кислому середовищі – новолачні. Резольні ФФ олігомери містять метилольні групи, завдяки чому вони можуть вступати в подальшу реакцію поліконденсації з утворенням полімеру просторової структури – резиту. Процес затвердження, тобто перетворення в резит, відбувається при нормальній температурі повільно – від 6 місяців до 1 року, а при підвищених температурах швидкість затвердження швидко зростає. У присутності кислих каталізаторів резольні ФФ олігомери затверджують з великою швидкістю і при кімнатній температурі.

Для одержання клеїв застосовуються головним чином ФФ олігомери резольного типу з молекулярною масою 700-1000. Новолачні ФФ олігомери використовуються значно рідше, переважно в модифікованих клеях. ФФ олігомери, призначені для отримання клеїв, одержують і використовують у вигляді водних або спиртових розчинів. В останньому випадку продукти конденсації зневоднюють у вакуумі і потім додають спирт.

Клеї на основі ФФ олігомерів резольного типу затверджують при нормальних температурах за допомогою кислих каталізаторів. Для прискорення процесу затвердження клею температура може бути підвищена до 50-60 °С. Як кислі каталізatori (затверджувачі) найчастіше використовують сульфонафтенові кислоти (контакт Петрова) і соляну кислоту. У деякі клейові композиції вводять розчинники (ацетон, етиловий спирт та ін.).

Основне призначення клеїв на основі немодифікованих ФФ олігомерів – склеювання деревини, фанери, деревних пластиків, плит, пінопластів і інших пористих матеріалів.

Клеї водостійкі, однак вони достатньо токсичні, тому що містять вільний фенол і формальдегід, а також викликають гідроліз целюлози. В більшості випадків, ФФ клеї виготовляють шляхом змішування компонентів на місці споживання.

Технологія отримання клею ВІАМ Б-3

Мета роботи: отримання немодифікованого ФФ клею ВІАМ Б-3.

Сировина (реактиви): ФФ олігомер марки ВІАМ Б – 100,0 г, ацетон (або етиловий спирт) – 10 мл, гас – 2 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують охолоджений ФФ олігомер, додають ацетон (або етиловий спирт) і гас, всі компоненти перемішують впродовж 10-15 хв. до отримання однорідної клейової маси.

Технологія отримання клею СП-1

Мета роботи: отримання немодифікованого ФФ клею СП-1.

Сировина (реактиви): резольний ФФ олігомер – 120 г, етиловий спирт – 4 мл, гас – 2мл, вода – 16 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка.

Хід роботи

У стакан місткістю 200 мл завантажують ФФ олігомер, додають етиловий спирт, гас і воду, всі компоненти перемішують впродовж 10-15 хв. до отримання однорідної клейової маси.

Дослідження властивостей клеїв на основі немодифікованих ФФ олігомерів

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд визначають візуально. В пробірку діаметром 15-20 мм вносять 10-15 мл клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення вмісту вільного фенолу

Апаратура і реактиви: спирт етиловий, бромна вода, розчин бромід-бромату, кислота соляна, калій йодистий (10 %-вий розчин), 0,1 Н розчин натрію сірчановатистокиислого – гіпосульфіту, дистильована вода, 0,5 %-вий розчин картопляного крохмалю, колби місткістю 500 та 1000 мл, колба Ерленмейєра місткістю 250 мл з притертою пробкою, ваги, устаткування для титрування.

Виконання аналізу. В круглодонну колбу місткістю 500 мл вносять наважку клею (0,5-1,0 г), взяту з точністю до 0,0001 г, додають 20 мл етилового спирту та 150 мл дистильованої води. З колби водяною парою відганяють фенол до тих пір, поки останні проби відгону не будуть цілковито вільні від фенолу (відсутність помутніння при змішуванні відгону з бромною водою). Відгін збирають в мірну колбу місткістю 1000 мл. Після закінчення відгонки колбу з відгоном доповнюють до мітки дистильованою водою і ретельно збовтують. В колбу Ерленмейєра місткістю 250 мл з притертою пробкою відбирають 25 мл відгону, додають 25 мл бромід-броматного розчину і 5 мл соляної кислоти з густиною 1,19 г/см³. Суміш збовтують і залишають стояти впродовж 10-15 хв. у темному місці. Потім добавляють 10 мл 10 %-ного розчину йодистого калію, суміш збовтують і залишають стояти ще 15 хв. Йод, що виділився, відтитровують 0,1 Н розчином гіпосульфіту в присутності індикатора – розчину крохмалю.

Паралельно ставлять контрольний експеримент: в колбу Ерленмейєра місткістю 250 мл з притертою пробкою замість випробуваного водного відгону вносять 25 мл спиртоводної суміші, приготовленої з 20 мл спирту і 1000 мл дистильованої води. Визначення проводять як в основному експерименті.

Вміст вільного фенолу x (%) розраховують за формулою:

$$x = \frac{(V - V_I) \cdot K \cdot 1000 \cdot 0,001567 \cdot 100}{25 \cdot b}$$

де V – об'єм 0,1 Н розчину гіпосульфїту, витраченого на титрування контрольного експерименту, мл;

V_I – об'єм 0,1 Н розчину гіпосульфїту, витраченого на титрування випробуваного розчину, мл;

K – коефіцієнт поправки 0,1 Н розчину гіпосульфїту – кількість фенолу, яка відповідає 1 мл точно 0,1 Н розчину гіпосульфїту ($K = 0,001567$);

b – наважка клею, г.

Визначення еластичності клейової плівки після затвердження

Апаратура і реактиви: смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм, шліфувальна шкурка N 63 або N 80, стрижень діаметром 3 мм, термостат, пензлик, лупа з чотирикратним збільшенням, етиловий спирт, ацетон або етилацетат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Зразки для випробувань являють собою смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм. Смужки зачищають шліфувальною шкуркою N 63 або N 80, а потім протирають тампоном, змоченим спиртом, ацетоном або етилацетатом. На підготовлену поверхню смужок наносять шар клею поливом або пензликом. Вкриті клеєм смужки витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години і потім в термостаті при 55-60 °С впродовж 15 хв., після чого їх виймають з термостату, охолоджують до кімнатної температури і знову покривають шаром клею. Потім знову витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години, після чого переносять в термостат з температурою 55-60 °С на 15 хв. Далі температуру в термостаті доводять до 140-150 °С і зразки витримують при цій температурі впродовж 1 години. Число зразків не менше 5.

Проведення випробувань. Підготовлені зразки, охолоджені до 20±5 °С, вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 3 мм. При огляді зразків крізь лупу з чотирикратним збільшенням на плівці не повинно бути тріщин і плівка не повинна відставати від жерсті. При 200±3 °С зразки витримують впродовж 1 години. Зразки вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 1 мм.

Визначення адгезійних властивостей

Межа міцності клейового з'єднання при зсуві

Реактиви, посуд, матеріали: алюмінієвий сплав марки Д16Т товщиною 0,2-2,0 мм, шкурка шліфувальна K 36, вантаж або станок для притиску склеєних зразків, термостат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Поверхні зразків, які підлягають склеюванню, очищують шліфувальною шкуркою до рівномірної шорсткості і протирають тампоном, змоченим бензином або ацетоном. На поверхні, що склеюються, скляною паличкою рівномірно наносять клей. Поверхні з'єднують, стискають пальцями, а залишки видавленого клею з країв зразка знімають тампоном. При вторинному нанесенні клею зразки витримують на повітрі "до відлипу" і далі впродовж 30 хв. в термостаті при 85-90 °С, потім температуру в термостаті підвищують до 125-130 °С, не виймаючи зразків, і при цій температурі витримують їх впродовж 30 хв., а потім зразки виймають. Витрати клею при двократному нанесенні на поверхню, що склеюється, у перерахунку на суху речовину становлять 80-100 г на 1 см². Склеювання зразків проводять при тиску пресу 1,0-1,5 МПа, температурі 200±5 °С впродовж 2 годин. По закінченні вказаного часу обігрів вимикають і зразки охолоджують в термостаті до 50 °С. Випробування при 200±5 °С проводять аналогічно, як і при 20±5 °С, але в камері попередньо нагрітій до вказаної температури.

Хід визначення межі міцності клейового з'єднання при зсуві. Підготовлений для випробування зразок встановлюють по мітках в затиски дослідної машини таким чином, щоб подовжня вісь зразка співпадала з віссю прикладення навантаження та віссю затискних губок.

Випробування проводять поступовим нарощуванням навантаження до руйнування зразка. Швидкість руху затиску машини 10 мм/хв. Допускається проведення випробування при швидкості руху навантажуючого затиску до 20 мм/хв. Фіксують найбільше навантаження, яке було досягнуте при випробуванні. Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування зразка по площині склейки або по клею. Характер руйнування оцінюють у відсотках від номінальної площини склеювання з точністю до 5-10 %.

Межу міцності клейового з'єднання при зсуві σ (МПа) розраховують за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{F}$$

де P – руйнуюче навантаження, Н;

F – площа склеювання, см²;

Площа склеювання розраховується з точністю до 0,01 см за формулою:

$$F = a \cdot b$$

де a – довжина склейки, см;

b – ширина склейки, см.

Техніка безпеки

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-вих розчинів. Отруєння парами можливо при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Гранично допустима концентрація в повітрі виробничих приміщень складає $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ (5 мг/м³). Пари формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/м³.

Ацетон, гас та етиловий спирт – легкоспалахуючі рідини, пара яких у суміші з повітрям утворює вибуховонебезпечні суміші. Вони викликають сильне подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі й подалі від джерел вогню.

Слід також дотримуватись обережності при роботі з розчинами кислот та лугів. При попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі немодифікованих ФФ олігомерів: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі немодифікованих ФФ олігомерів.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі немодифікованих ФФ олігомерів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Немодифіковані ФФ олігомери не витримують тривалої дії високих температур – після нагрівання впродовж 500 годин при 200 °С їх показники міцності зменшуються на 65 % при температурі випробування 20 °С і на 20 % при температурі випробування 425 °С, а після 1000 годин стають близькими до нуля. З метою створення термостійких клеїв проводять модифікацію ФФ олігомерів різними реактопластами (епоксиди, аміно-формальдегідні олігомери та ін.) і термопластами (полівініацеталі, поліаміди та еластomers), але найчастіше модифікаторами клейових ФФ олігомерів виступають синтетичні каучуки і полівініацеталі. Клеї на основі модифікованих ФФ олігомерів придатні для склеювання металів навіть в силових конструкціях.

Клеї на основі ФФ олігомерів, модифікованих каучуками (феноло-каучукові клеї).

В результаті взаємодії ФФ олігомерів з каучуками утворюються еластичні теплостійкі продукти, які характеризуються хорошими адгезійними властивостями і представляють винятковий інтерес для виготовлення на їх основі конструкційних клеїв. В даний час відомий ряд феноло-каучукових клеїв, які мають високу теплостійкість, достатню витривалість і тривалу міцність. Клейові з'єднання на цих клеях характеризуються високою міцністю при нерівномірному відриві.

Будова продуктів взаємодії ФФ олігомерів з каучуками донині точно не встановлена. Є точка зору, що фенолоспирти є вулканізуючими агентами для каучуків. У ряді випадків, наприклад при поєднанні ФФ олігомерів новолачного типу з бутадієн-нітрильними каучуками, утворюються блок-кополімери, які мають високу міцність.

Для виготовлення клеїв найширше застосовуються ФФ олігомери в поєднанні з нітрильними каучуками. Високі адгезійні властивості мають композиції на основі ФФ олігомерів і каучуку, який містить не менше 40 % акрилонітрилу. Окрім нітрильних каучуків, як компонент феноло-каучукових клеїв застосовується поліхлоропрен (неопрен) в поєднанні з поліамідом. Клейові композиції, які містять хлоропреновий каучук, менш теплостійкі, ніж композиції з нітрильним каучуком.

Клеї на основі ФФ олігомерів, модифікованих полівініацеталями. Різні композиції, які є суміші ФФ олігомерів з ацеталями полівінілового спирту, посідають важливе місце серед конструкційних клеїв. Клейові з'єднання на цих клеях характеризуються високою міцністю. Широке застосування знаходить клей «Рідакс», який є двокомпонентною системою, що складається з ФФ олігомеру і порошку

полівінілформалю. Випробування клейових з'єднань на цьому клеї в панелях (обшивка з приклеєними до неї стрингерами) показали, що міцність склеєних панелей вища за міцність аналогічних клепанних зразків. Клей «Рідакс» і його модифікації до теперішнього часу застосовуються у виробництві авіаційних конструкцій.

На адгезійні властивості системи ФФ олігомер–полівінілацеталь перш за все впливає природа ацеталю. Так, із збільшенням числа вуглецевих атомів в ацетальній групі знижується теплостійкість клейового з'єднання. Введення фурфуральних груп дозволяє значно підвищити теплостійкість клейових з'єднань. На міцність клейових з'єднань істотно впливає також співвідношення між ФФ олігомером і полівінілацеталем. Так, із збільшенням вмісту ацеталю в композиції зростає міцність при низьких температурах, проте знижується теплостійкість клейових з'єднань. Оптимальним є масове співвідношення ФФ олігомер–полівінілацеталь 0,5:1,0.

ФФ олігомери, поєднанні з полівінілбутиралем (у спиртових розчинах), є клеями з дуже високою адгезією до металів і переважної більшості неметалевих матеріалів. У залежності від співвідношення полівінілбутиралю і резолу змінюються властивості композиції. При збільшенні вмісту резольного ФФ олігомеру підвищується теплостійкість клейового з'єднання, погіршується розчинність затвердженої клейової плівки в спирті, разом з тим знижуються еластичність і вібраційна стійкість адгезиву.

Клеї на основі модифікованих ФФ олігомерів застосовують для склеювання деревини, фанери, пінопластів та інших матеріалів, при виготовленні шаруватих конструкцій, тари, для склеювання металів та їх комбінацій з іншими матеріалами.

Технологія отримання клею марки БФ-2

Мета роботи: отримання модифікованого ФФ клею БФ-2.

Сировина (реактиви): ФФ олігомер резольного типу (50 %-вий розчин) – 50 г, полівінілбутираль (10 %-вий розчин в етиловому спирті) – 50 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують розчин ФФ олігомеру резольного типу, розчин полівінілбутиралю, суміш нагрівають до 50-60 °С і витримують при постійному перемішуванні до отримання однорідного і прозорого в світлі розчину.

Технологія отримання феноло-каучукового клею

Мета роботи: отримання феноло-каучукового клею.

Сировина (реактиви): резольний ФФ олігомер марки ПФ-27 – 60 г, бутадієн-нітрильний каучук СКН-40 – 100 г, бутилацетат, ацетон.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують ФФ олігомер марки ПФ-27, бутадієн-нітрильний каучук СКН-40, бутилацетат, ацетон, суміш нагрівають до 50-60 °С і витримують при постійному перемішуванні до отримання однорідного розчину.

Дослідження властивостей клеїв на основі модифікованих ФФ олігомерів

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд визначають візуально. У хімічний стакан діаметром 40 ± 2 мм вносять 10-15 мл клею та розглядають його в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100 °С впродовж 2-3 годин.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 100 ± 2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять $2 \pm 0,1$ г зразка клею, типу СН 45/13 – $1,5 \pm 0,1$ г, типу СН 34/12 – $1,0 \pm 0,1$ г зразка клею, закривають кришкою і зважують з

тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 100 ± 2 °С. Через 2-3 години витримки при цій температурі бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення еластичності клейової плівки після затвердження

Апаратура і реактиви: смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм, шліфувальна шкурка N 63 або N 80, стрижень діаметром 3 мм, термостат, пензлик, лупа з чотирикратним збільшенням, етиловий спирт, ацетон або етилацетат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Зразки для випробувань являють собою смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм. Смужки зачищають шліфувальною шкуркою N 63 або N 80, а потім протирають тампоном, змоченим спиртом, ацетоном або етилацетатом. На підготовлену поверхню смужок наносять шар клею поливом або пензликом. Вкриті клеєм смужки витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години і потім в термостаті при 55-60 °С впродовж 15 хв., після чого їх виймають з термостату, охолоджують до кімнатної температури і знову покривають шаром клею. Потім знову витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години, після чого переносять в термостат з температурою 55-60 °С на 15 хв. Далі температуру в термостаті доводять до 140-150 °С і зразки витримують при цій температурі впродовж 1 години. Число зразків не менше 5.

Проведення випробувань. Підготовлені зразки, охолоджені до 20 ± 5 °С, вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 3 мм. При огляді зразків крізь лупу з чотирикратним збільшенням на плівці не повинно бути тріщин і плівка не повинна відставати від жерсті. При 200 ± 3 °С зразки витримують впродовж 1 години. Зразки вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 1 мм.

Визначення адгезійних властивостей

Межа міцності клейового з'єднання при зсуві

Реактиви, посуд, матеріали: алюмінієвий сплав марки Д16Т товщиною 0,2-2,0 мм, шкурка шліфувальна К 36, вантаж або станок для притиску склеєних зразків, термостат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Поверхні зразків, які підлягають склеюванню, очищують шліфувальною шкуркою до рівномірної шорсткості і протирають тампоном, змоченим бензином або ацетоном. На поверхні, що склеюються, скляною паличкою рівномірно наносять клей. Поверхні з'єднують, стискають пальцями, а залишки видавленого клею з країв зразка знімають тампоном. При вторинному нанесенні клею зразки витримують на повітрі "до відлипу" і далі впродовж 30 хв. в термостаті при 85-90 °С, потім температуру в термостаті підвищують до 125-130 °С, не виймаючи зразків, і при цій температурі витримують їх впродовж 30 хв., а потім зразки виймають. Витрати клею при двократному нанесенні на поверхню, що склеюється, у перерахунку на суху речовину становлять 80-100 г на 1 см². Склеювання зразків проводять при тиску пресу 1,0-1,5 МПа, температурі 200±5 °С впродовж 2 годин. По закінченні вказаного часу обігрів вимикають і зразки охолоджують в термостаті до 50 °С. Випробування при 200±5 °С проводять аналогічно, як і при 20±5 °С, але в камері попередньо нагрітій до вказаної температури.

Хід визначення межі міцності клейового з'єднання при зсуві. Підготовлений для випробування зразок встановлюють по мітках в затиски дослідної машини таким чином, щоб подовжня вісь зразка співпадала з віссю прикладення навантаження та віссю затискних губок.

Випробування проводять поступовим нарощуванням навантаження до руйнування зразка. Швидкість руху затиску машини 10 мм/хв. Допускається проведення випробування при швидкості руху навантажуючого затиску до 20 мм/хв. Фіксують найбільше навантаження, яке було досягнуте при випробуванні. Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування зразка по площині склейки або по клею. Характер руйнування оцінюють у відсотках від номінальної площини склеювання з точністю до 5-10 %.

Межу міцності клейового з'єднання при зсуві σ (МПа) розраховують за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{F}$$

де P – руйнуюче навантаження, Н;

F – площа склеювання, см²;

Площа склеювання розраховується з точністю до 0,01 см за формулою:

$$F = a \cdot b$$

де a – довжина склейки, см;

b – ширина склейки, см.

Техніка безпеки

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-вих розчинів. Отруєння парами можливо при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. При підвищених температурах з клеїв виділяється незначна кількість газоподібних фенолу, формальдегіду, аміаку. Гранично допустима концентрація парів у повітрі робочої зони, г/м³: фенолу – 0,05; формальдегіду – 0,001; аміаку – 0,02 г/м³. Тому роботи з клеєм повинні проводитись у приміщеннях, які обладнані вентиляцією

У процесі обезжирювання металевих зразків і при нанесенні клею на зразки виділяються пари розчинників – бутилацетату і ацетону. Гранично допустима концентрація парів бутилацетату і ацетону у повітрі робочого приміщення – 0,2 г/м³.

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі модифікованих ФФ олігомерів: вихідні речовини, модифікатори та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі модифікованих ФФ олігомерів.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі модифікованих ФФ олігомерів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ АМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

З аміно-формальдегідних (АФ) полімерних основ для клеїв найбільш важливими в промисловому відношенні є сечовино- і меламіно-формальдегідні олігомери. Продукти конденсації сечовини і меламіну з формальдегідом є досить розповсюдженими клеями для склеювання деревини, фанери та інших дерев'яних матеріалів. Виробництво АФ олігомерів неухильно розвивається, тому що джерела сировини для їхнього виробництва більш великі, ніж для ФФ олігомерів. У техніці знаходять також застосування й інші види АФ клеїв, які одержують при взаємодії формальдегіду з аніліном, тіосечовиною, а також з бензол- і толуолсульфамідами. Ведуться дослідження полімерних основ клеїв, отриманих на основі диціандіаміду, гуанідину та алкілзамісників сечовини.

Клеї на основі сечовино-формальдегідних (СФ) олігомерів. Оптимальне співвідношення сечовини і формальдегіду при отриманні клейових СФ олігомерів складає 1:1,65. СФ клеї, як правило, є двокомпонентними системами: СФ олігомер і затверджувач (рідкий або порошковий), який активується водою, що міститься в клеї. Затверджувачами найчастіше є карбонові або мінеральні кислоти та їх амонієві солі. Для затвердження доцільно використовувати преси з високочастотним обігрівом. СФ клеї окрім затверджувачів можуть містити наповнювачі (активні – борошно злаків, крохмаль, похідні целюлози; інертні – крейду, гіпс), пластифікатори (діетиленгліколь, резорцин), хлоропренові латекси, термопласти, наприклад, полівінілацетат, поліметилметакрилат. Готують клеї розчиненням порошкоподібних СФ олігомерів у воді з наступним змішуванням їхніх водних розчинів з іншими інгредієнтами.

При виготовленні клеїв знаходять застосування як рідкі, так і пастоподібні СФ олігомери. Відомі порошкоподібні СФ олігомери, які можуть бути отримані шляхом розпилення рідкого олігомеру з наступним сушінням його дрібних часток в атмосфері гарячого повітря або топкових газів.

При склеюванні деревини використовуються також спінені СФ олігомери. Застосування спінених олігомерів дозволяє значно знизити витрату клею. Для підвищення стабільності спінених клейових СФ олігомерів до їх складу вводять поверхнево-активні речовини. Як спінюючі агенти запропоновані пілоподібний альбумін, гідролізований білок крові, сапонін і продукт за назвою сапонал.

Для модифікації СФ олігомерів з метою надання їм еластичності можуть бути використані каучукові латекси і полівінілацетатна емульсія. Найбільш високі показники

еластичності й міцності отримані при поєднанні СФ олігомерів з різними каучуковими латексами (кополімери бутадієну та метилметакрилату, хлоропрену та метилметакрилату, вінілацетату та хлоропрену), хлоропреновими латексами та ін. Всі ці латекси добре поєднуються з СФ олігомерами і сприяють збільшенню еластичності клейових швів. Як затверджувачі сечовино-латексних клеїв застосовують хлористий амоній або щавлеву кислоту.

Перевагами СФ клеїв у порівнянні з ФФ є їхня безбарвність, світлостійкість і значно менша токсичність. Однак СФ клеї утворюють менш водостійкі й менш міцні клейові з'єднання. СФ клеї набули значного поширення завдяки низьким цінам, проте їх властивості дещо гірші ніж у меламіно-формальдегідних (МФ) клеїв.

Застосовують СФ клеї для тих же цілей, що і МФ. Міцність клейового шва деревини сягає 70 МПа. Завдяки дешевизні ці клеї найбільш крупнотонажні. Застосовують їх у столярних роботах, виробництві меблів, фанери, макетів і виробів з деревини.

Клеї на основі МФ олігомерів. Клеї на основі продуктів конденсації меламіну з формальдегідом одержали значне поширення та застосовуються для склеювання деревини, пластмас з деревиною (наприклад, при поверхневій обробці меблів). Їхня основна перевага перед СФ – більш висока водостійкість. Клейові з'єднання мають хороші механічні властивості й тривалий термін експлуатації.

Перетворення МФ олігомерів у неплавкі та нерозчинні полімери (затвердження) відбувається в нейтральному середовищі при температурах близьких до 140 °С. Введення каталізаторів дозволяє значно знизити температуру затвердження. Процес затвердження найінтенсивніше протікає при 100-130 °С при каталітичній дії кислот або їх амонієвих солей. Часто використовують високочастотне тверднення при 90 °С, тривалість тверднення при цьому скорочується до 2 хв.

Як модифікатори для поліпшення стійкості клейового шва до розтріскування широко застосовуються фурфуріловий і бутиловий спирти. Клейове з'єднання, при цьому, є практично безбарвним і характеризується відмінною водостійкістю.

Відомі також комбіновані сечовино-меламіно-формальдегідні клеї, які мають підвищену водостійкість, зокрема смола ММС, що представляє собою сиропоподібну рідину ясно-сірого або жовтуватого кольору, яка містить 60 ± 2 % сухих речовин. Клей на основі смоли ММС призначений для склеювання методом гарячого пресування фанери, фанерних плит, деталей і вузлів меблів, музичних інструментів й інших виробів з деревини з підвищеною водостійкістю. Для склеювання цією смолою будівельних конструкцій з деревини може бути використане нагрівання в полі струмів високої частоти.

МФ клеї випускають у вигляді плівок, рідких і порошкових клеїв. Рідкі, як правило, є водними або спиртовими розчинами (дисперсії) і часто містять наповнювачі.

Технологія отримання клею М-70

Мета роботи: отримання СФ клею М-70.

Сировина (реактиви): СФ олігомер марки М-70 – 100 г, хлористий амоній – 0,5-1,0 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують розчин СФ олігомеру та хлористий амоній, суміш перемішують до одержання однорідного та прозорого в світлі розчину.

Технологія отримання клею СМ 60-80

Мета роботи: отримання МФ клею СМ 60-80.

Сировина (реактиви): МФ олігомер марки СМ 60-80 – 100 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують МФ олігомер та підігрівують на водяній бані при температурі 70-80 °С до одержання однорідного та прозорого в світлі розчину.

Дослідження властивостей клеїв на основі АФ олігомерів

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд визначають візуально. У хімічний стакан діаметром 40 ± 2 мм вносять 10-15 мл клею та розглядають його в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм

віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення життєздатності й часу затвердження (желатинізації)

Життєздатністю клею прийнято називати період часу, впродовж якого він з плинного, рідкого стану переходить в желатиноподібний. Таке перетворення може бути здійснене під дією різних затверджувачів і зміни температур. Період часу, необхідний для перетворення плинного клею на желатиноподібний стан під дією хлористого амонію, як затверджувача, при температурі 20 °С, називають життєздатністю клею. Період часу, необхідний для желатинізації під дією хлористого амонію при температурі 100 °С, називають часом затвердження клею. Як затверджувач можна використовувати також оцтову кислоту.

Апаратура і реактиви: стакан місткістю 100 мл, пробірки, секундомір, ваги.

Виконання аналізу. Визначення часу затвердження при 100°С. Вносять в пробірку 2 г клею. Пробірку з клеєм опускають в киплячу водяну баню так, щоб рівень клею в пробірці був на 10-20 мм нижче за рівень води у водяній бані. Вмикають секундомір. Клей безперервно перемішують скляною або металевою паличкою до початку його желатинізації.

За час желатинізації при 100 °С приймають час (у секундах) від моменту занурення пробірки в киплячу воду до моменту втрати плинності клею.

Визначення життєздатності (часу желатинізації) при 20±1 °С. Клей в кількості 2 г вносять в пробірку та при періодичному перемішуванні витримують при 20±1 °С до початку желатинізації. Якщо температура навколишнього середовища вище або нижче вказаної, то випробування треба проводити у водяному термостаті при 20±1 °С, при цьому рівень клею в пробірці має бути на 10-20 мм нижче за рівень води в термостаті. За час желатинізації приймають час (години), який пройшов до моменту втрати плинності клею.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100 °С впродовж 2 годин.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять $2 \pm 0,1$ г зразка клею, типу СН 45/13 – $1,5 \pm 0,1$ г, типу СН 34/12 – $1,0 \pm 0,1$ г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 100 ± 2 °С. Через 2 години витримки при цій температурі бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексикаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення еластичності клейової плівки після затвердження

Апаратура і реактиви: смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм, шліфувальна шкурка N 63 або N 80, стрижень діаметром 3 мм, термостат, пензлик, лупа з чотирикратним збільшенням, етиловий спирт, ацетон або етилацетат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Зразки для випробувань являють собою смужки з білої жерсті розміром 100*10 мм. Смужки зачищають шліфувальною шкуркою N 63 або N 80, а потім протирають тампоном, змоченим спиртом, ацетоном або етилацетатом. На підготовлену поверхню смужок наносять шар клею поливом або пензликом. Вкриті клеєм смужки витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години і потім в термостаті при 55-60 °С впродовж 15 хв., після чого їх виймають з термостату, охолоджують до кімнатної температури і знову покривають шаром клею. Потім знову витримують на повітрі «до відлипу» не менше 1 години, після чого переносять в термостат з температурою 55-60 °С на 15 хв. Далі температуру в термостаті доводять до 140-150 °С і зразки витримують при цій температурі впродовж 1 години. Число зразків не менше 5.

Проведення випробувань. Підготовлені зразки, охолоджені до 20 ± 5 °С, вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 3 мм. При огляді зразків крізь лупу з чотирикратним збільшенням на плівці не повинно бути тріщин і плівка не повинна відставати від жерсті. При 200 ± 3 °С зразки витримують впродовж 1 години. Зразки вигинають плівкою вгору на 180 ° навколо стрижня діаметром 1 мм.

Визначення адгезійних властивостей

Межа міцності клейового з'єднання при зсуві

Реактиви, посуд, матеріали: алюмінієвий сплав марки Д16Т товщиною 0,2-2,0 мм, шкурка шліфувальна К 36, вантаж або станок для притиску склеєних зразків, термостат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Поверхні зразків, які підлягають склеюванню, очищують шліфувальною шкуркою до рівномірної шорсткості і протирають тампоном, змоченим бензином або ацетоном. На поверхні, що склеюються, скляною паличкою рівномірно наносять клей. Поверхні з'єднують, стискають пальцями, а залишки видавленого клею з країв зразка знімають тампоном. При вторинному нанесенні клею зразки витримують на повітрі "до відлипу" і далі впродовж 30 хв. в термостаті при 85-90 °С, потім температуру в термостаті підвищують до 125-130 °С, не виймаючи зразків, і при цій температурі витримують їх впродовж 30 хв., а потім зразки виймають. Витрати клею при двократному нанесенні на поверхню, що склеюється, у перерахунку на суху речовину становлять 80-100 г на 1 см². Склеювання зразків проводять при тиску пресу 1,0-1,5 МПа, температурі 200±5 °С впродовж 2 годин. По закінченні вказаного часу обігрів вимикають і зразки охолоджують в термостаті до 50 °С. Випробування при 200±5 °С проводять аналогічно, як і при 20±5 °С, але в камері попередньо нагрітій до вказаної температури.

Хід визначення межі міцності клейового з'єднання при зсуві. Підготовлений для випробування зразок встановлюють по мітках в затиски дослідної машини таким чином, щоб подовжня вісь зразка співпадала з віссю прикладення навантаження та віссю затискних губок.

Випробування проводять поступовим нарощуванням навантаження до руйнування зразка. Швидкість руху затиску машини 10 мм/хв. Допускається проведення випробування при швидкості руху навантажуючого затиску до 20 мм/хв. Фіксують найбільше навантаження, яке було досягнуте при випробуванні. Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування зразка по площині склейки або по клею. Характер руйнування оцінюють у відсотках від номінальної площини склеювання з точністю до 5-10 %.

Межу міцності клейового з'єднання при зсуві σ (МПа) розраховують за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{F}$$

де P – руйнуюче навантаження, Н;

F – площа склеювання, см²;

Площа склеювання розраховується з точністю до 0,01 см за формулою:

$$F = a \cdot b$$

де a – довжина склейки, см;

b – ширина склейки, см.

Техніка безпеки

АФ клеї малотоксичні, але при контакті з ними можливі дерматити і кон'юнктивіти, викликані формальдегідом, який виділяється при затвердженні АФ олігомерів. Пари формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/м³. Тому нагрівання АФ клеїв слід проводити під витяжкою.

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі АФ олігомерів: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі АФ олігомерів.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі АФ олігомерів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6
ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Епоксидні олігомери – олігомерні або індивідуальні низькомолекулярні продукти, які перетворюються в процесі затвердження в епоксидні зшиті полімери. Вони затверджуються з невеликими усадками як при звичайних, так і при підвищених температурах без виділення побічних речовин. Епоксидні полімери є матеріалами з гарними фізико-механічними і діелектричними характеристиками, високою адгезією до металів і багатьох неметалевих матеріалів.

Епоксидні клейові олігомери можуть бути отримані двома основними способами:

взаємодією епіхлоргідрину (або дихлоргідрину) з дво або багатоатомними фенолами, резорцином, аніліном, ФФ олігомерами, амінами, аліфатичними діолами та деякими іншими сполуками;

прямим епоксидуванням ненасичених сполук надкислотами.

За способом затвердження епоксидні клеї розподіляються на холодного та гарячого затвердження.

Епоксидні клеї холодного затвердження. Як затверджувачі при склеюванні без нагрівання використовують різні аліфатичні аміни (поліетиленполіамін, діетилентриамін, гексаметилендіамін, аміни на основі кубових залишків гексаметилендіаміну та ін.), низькомолекулярні поліаміди та ін.

При затвердженні ди- та поліфункціональних епоксидів найбільш широке застосування знайшли поліаміни. При взаємодії первинних амінів з епоксидами утворюються просторові полімери. Для збільшення швидкості затвердження поліамінами в композицію вводять прискорювачі, які представляють собою сполуки з гідроксильними групами: феноли, воду, спирти, кислоти та ін. Життєздатність клейових композицій після введення аліфатичного аміну коливається звичайно в межах від 2 до 8 годин (у рідких випадках – більше 8 годин).

При використанні низькомолекулярних поліамідів отримують клейові композиції з кращими еластичними властивостями, більшою життєздатністю та меншою усадкою, ніж композиції з амінними затверджувачами. Ці затверджувачі значно менш токсичні, ніж амінні. Низькомолекулярні поліаміди являють собою продукти конденсації різних фракцій поліамідів з димеризованими метиловими естерами жирних кислот лляного (Л) та соєвого (С) масла і полімеризованих естерів жирних кислот лляного масла і етиленгліколю (ЛТ).

У клейових композиціях найбільш широко використовують низькомолекулярні поліаміди марок Л-19, Л-20 і ПО-300.

Великий практичний інтерес представляють процеси затвердження епоксидних клеїв під дією ініціаторів катіонної полімеризації – кислот Л'юїса та їхніх комплексів з різними сполуками (головним чином комплекси трифтористого бору). Комплекси кислот Л'юїса з азосполуками, особливо з алифатичними амінами, мають різну здатність до затвердження. Зміна їхньої активності може бути досягнута також поєднанням комплексу трифтористого бор-аміну з невеликою кількістю ангідридів дикарбонових кислот, ізоціанатів і альдегідів.

Епоксидні клеї гарячого затвердження відрізняються більш високими міцносними характеристиками, підвищеною теплостійкістю і можуть використовуватися для виготовлення клейових конструкцій силового призначення з металів і неметалевих матеріалів. Найчастіше для затвердження використовують ангідриди дикарбонових кислот, тетра- і гексагідрофталеві ангідриди, поліангідриди дикарбонових кислот, поліестер ангідриди та ін. До клеїв гарячого затвердження відносяться епоксидні системи, які затверджуються під дією ФФ олігомерів, а також епоксидно-поліамідні композиції та продукти модифікації епоксидів різними елементорганічними сполуками. Каталізаторами затвердження можуть бути луги, трифтористий бор, фосфорна кислота, алюмінієві, цинкові, свинцеві й титанові солі органічних кислот, алкоголяти алюмінію, естери ортотитанової кислоти та ін.

Епоксидні клеї застосовуються для з'єднання великої кількості різних матеріалів у будівництві, в автомобільній, авіаційній, суднобудівній, електро- і радіотехнічній промисловості, машинобудуванні, приладобудуванні та багатьох інших галузях промисловості й науки. Застосування епоксидних клеїв дає значний технічний і економічний ефект та дозволяє вдосконалювати процеси виготовлення елементів різних конструкцій, приладів, пристроїв і виробів. Епоксидні клеї відрізняються дуже гарними діелектричними властивостями, а також високою стійкістю до дії палив, мастил, розчинів хлористого натрію. В той же час, до дії лугів і окислювачів вони недостатньо стійкі.

Міцність і довговічність клейових сполук – найважливіші фактори, які варто враховувати при виборі клею. Міцносні характеристики епоксидних клеїв змінюються в значних межах залежно від з'єднання та способу застосування композиції. Міцносні характеристики композицій, які затверджуються без нагрівання, як правило, значно нижчі, ніж композицій гарячого тверднення.

Епоксидні клеї випускають трьох видів: густі сиропоподібні рідини, майже пасти, які не містять ні розчинників, ні затверджувачів; порошки, звичайно змішані з

каталізаторами, які діють при нагріванні і затверджуються після повного висихання нанесеного шару пресуванням при 120-180 °С, їх наносять або посипанням, або з розчину в ацетоні чи бензолі; плівки – як правило, на розрідженій скло- або синтетичній тканині, звичайно містять затверджувач, який діє при підвищеній температурі. Окрім затверджувачів, епоксидні клеї можуть містити наповнювачі (порошки металів, SiO_2 , Al_2O_3 та ін., волокна, тканини, сітки), еластифікатори (каучуки, термопласти, олігоестеракрилати), пластифікатори (фталати, себацинати та ін.), розчинники (спирти, кетони та ін.), реакційно-здатні розчинники (гліциділові естери) та ін. Клеї мають високу адгезію до полярних поверхонь, високі міцносні характеристики в затвердженому стані.

Залежно від способу затвердження, типу клею і субстрату міцність стандартних клейових з'єднань металів при зсуві складає від 10 до 35 МПа, а в разі модифікованих клеїв – ще вище. Модифіковані клеї забезпечують підвищення термостабільності при 250 °С до 2000 годин.

Технологія отримання епоксидного клею холодного затвердження марки КЛН

Мета роботи: отримання епоксидного клею холодного затвердження КЛН.

Сировина (реактиви): епоксидна смола ЕД-22 – 100 г, поліетиленполіамін – 12 г, дибутилфталат – 15 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують епоксидну смолу ЕД-20, дибутилфталат та поліетиленполіамін. Суміш перемішують до однорідності.

Технологія отримання епоксидного клею гарячого затвердження марки Д-2

Мета роботи: отримання епоксидного клею гарячого затвердження Д-2.

Сировина (реактиви): епоксидна смола ЕД-16 – 100 г, малеїновий ангідрид – 40 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують епоксидну смолу ЕД-16 та малеїновий ангідрид. Суміш перемішують до однорідності.

Дослідження властивостей клеїв на основі епоксидних олігомерів

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд та колір визначають візуальним розглядом в світлі в стакані з безбарвного скла діаметром 14 мм і висотою 12 мм. В стакан вносять 10-15 мл клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення життєздатності

Життєздатністю прийнято називати період часу, впродовж якого клей з плинного, рідкого стану переходить в желатиноподібний. Таке перетворення може бути здійснене під дією різних затверджувачів і зміни температур. Період часу, необхідний для перетворення плинного клею на желатиноподібний стан під дією затверджувача при температурі 20 °С, називають життєздатністю клею.

Апаратура і реактиви: стакан місткістю 50 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Клейовий розчин заливають в пробірку, пробірку встановлюють в термостат з температурою 20 ± 1 °С і витримують при цій температурі до переходу композиції з рідкоплинного стану в гелеподібний по положенню меніска композиції в пробірці. Для цього через кожні 5 хв. пробірку нахиляють на 45-75 ° від вертикального положення в будь-яку сторону і спостерігають за положенням меніска. Якщо впродовж 15 с він не змінює свого положення щодо осової лінії пробірки, то цей момент слід зафіксувати, як життєздатність клею.

Визначення вмісту епоксидних груп

Вміст епоксидних груп визначають за методикою, яка базується на взаємодії епоксигруп з соляною кислотою з утворенням відповідного хлоргідрину.

Апаратура і реактиви: 0,1 Н розчин їдкого натру, ацетоновий розчин соляної кислоти (свіжоприготовлений – 1 мл х.ч. соляної кислоти з густиною 1,19 г/см³ змішують з 40 мл ацетону), 0,1 %-вий спиртовий розчин метилового червоного, місткістю 100 мл, піпетка на 10 мл, ваги, устаткування для титрування.

Виконання аналізу. В колбу місткістю 100 мл вносять наважку клею 0,1-0,2 г з точністю до 0,0002 г, додають піпеткою 10 мл ацетонового розчину соляної кислоти. Суміш витримують впродовж 2 годин при кімнатній температурі, після чого відтитровують 0,1 Н розчином їдкого натру в присутності індикатору – метилового червоного.

Паралельно проводять контрольний дослід – відтитровують 10 мл ацетонового розчину соляної кислоти.

Вміст епоксидних груп x (%) розраховують за формулою:

$$x = \frac{(V - V_I) \cdot 0,0043 \cdot 100}{b},$$

де V – об'єм 0,1 Н розчину їдкого натру, витраченого на титрування ацетонового розчину соляної кислоти, мл;

V_I – об'єм 0,1 М розчину їдкого натру, витраченого на титрування наважки матеріалу, мл;

b – наважка клею, г;

0,0043 – кількість епоксигруп, відповідне 1 мл точно 0,1 Н розчину їдкого натру.

За результат приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень, розходження між якими не повинно перевищувати 0,4 %

Визначення адгезійних властивостей

Межа міцності клейового з'єднання при зсуві

Реактиви, посуд, матеріали: алюмінієвий сплав марки Д16Т товщиною 0,2-2,0 мм, шкурка шліфувальна К 36, вантаж або станок для притиску склеєних зразків, термостат.

Виконання аналізу. Підготовка зразків. Поверхні зразків, які підлягають склеюванню, очищують шліфувальною шкуркою до рівномірної шорсткості і протирають тампоном, змоченим бензином або ацетоном. На поверхні, що склеюються, скляною паличкою рівномірно наносять клей. Поверхні з'єднують, стискають пальцями, а залишки видавленого клею з країв зразка знімають тампоном. При вторинному нанесенні клею зразки витримують на повітрі "до відлипу" і далі впродовж 30 хв. в термостаті при 85-90 °С, потім температуру в термостаті підвищують до 125-130 °С, не виймаючи зразків, і при цій температурі витримують їх впродовж 30 хв., а потім зразки виймають. Витрати

клею при двократному нанесенні на поверхню, що склеюється, у перерахунку на суху речовину становлять 80-100 г на 1 см². Склеювання зразків проводять при тиску пресу 1,0-1,5 МПа, температурі 200±5 °С впродовж 2 годин. По закінченні вказаного часу обігрів вимикають і зразки охолоджують в термостаті до 50 °С. Випробування при 200±5 °С проводять аналогічно, як і при 20±5 °С, але в камері попередньо нагрітій до вказаної температури.

Хід визначення межі міцності клейового з'єднання при зсуві. Підготовлений для випробування зразок встановлюють по мітках в затиски дослідної машини таким чином, щоб подовжня вісь зразка співпадала з віссю прикладення навантаження та віссю затискних губок.

Випробування проводять поступовим нарощуванням навантаження до руйнування зразка. Швидкість руху затиску машини 10 мм/хв. Допускається проведення випробування при швидкості руху навантажуючого затиску до 20 мм/хв. Фіксують найбільше навантаження, яке було досягнуте при випробуванні. Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування зразка по площині склейки або по клею. Характер руйнування оцінюють у відсотках від номінальної площини склеювання з точністю до 5-10 %.

Межу міцності клейового з'єднання при зсуві σ (МПа) розраховують за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{F}$$

де P – руйнуюче навантаження, Н;

F – площа склеювання, см²;

Площа склеювання розраховується з точністю до 0,01 см за формулою:

$$F = a \cdot b$$

де a – довжина склейки, см;

b – ширина склейки, см.

Техніка безпеки

Епоксидні клеї можуть бути токсичними, діяти подразнююче на дихальні шляхи та слизові оболонки. При попаданні на шкіру можуть визивати дерматити.

Роботи по дозуванню, змішуванню, заливкам та затвердженню епоксидних клеїв проводять в лабораторіях, обладнаних місцевою витяжною вентиляцією і в спецодязі: халат, фартух, рукавички, захисні окуляри. При попаданні на шкіру клеї видаляють папером або тканиною змоченою спиртом, після чого промивають теплою водою з милом.

Малеїновий ангідрид діє подразнююче при вдиханні парів або пилу: викликає кон'юнктивіт, подразнення верхніх дихальних шляхів. При попаданні малеїнового ангідриду на шкіру необхідно швидко змити його водою і 10 %-вим розчином питної соди, при попаданні в очі й горло промити їх 10 %-вим розчином питної соди. При роботі з малеїновим ангідридом рекомендується надягати захисні окуляри.

Аміни викликають порушення нервової системи, а деякі з них при недотриманні правил роботи з ними можуть викликати утворення пухлин.

Слід також дотримуватись обережності при роботі з розчинами кислот та лугів. При попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі епоксидних олігомерів: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі епоксидних олігомерів.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі епоксидних олігомерів.

1.2.2 ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ПОЛІМЕРНІ ОСНОВИ КЛЕЇВ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛАЦЕТАЛЕЙ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Найбільш широко як клеї та компоненти клейових композицій використовуються похідні формальдегіду (форвар), ацетальдегіду (альвар) і масляного альдегіду – полівінілбутираль (ПВБ) (бутвар), рідше застосовуються змішані ацеталі, наприклад полівінілбутиральфурфураль, кротоналі та ін. Ацеталі поєднуються з ФФ, МФ і епоксидними олігомерами, кумароноінденовими смолами, модифікованими фенолами та каучуками. Вони можуть містити пластифікатори та модифікатори, які підвищують теплостійкість.

Немодифіковані полівінілацеталі застосовуються для склеювання найрізноманітніших матеріалів, однак в основному вони використовуються для склеювання скла. Найбільше технічне значення має ПВБ, який містить, як пластифікатор, естери себацінової й фталевої кислоти й інші сполуки. Його використовують, головним чином, для виготовлення безбарвних і прозорих плівок при склеюванні силікатного скла у виробництві триплекса. Плівки з ПВБ і деяких інших полівінілацеталей виготовляють екструзією з наступною витяжкою. ПВБ розчиняється в нижчих спиртах, оцтовій кислоті, циклогексанолі, у сумішах спирту з бензолом та інших органічних розчинниках. Збільшення теплостійкості клеїв з полівінілацеталей може бути досягнуто поєднанням їх з МФ олігомерами.

Полівінілацеталі стають нерозчинними при обробці гліюксалем або метилгліюксалем, при цьому підвищується температура розм'якшення полімеру. Суміш, що складається з 15 % ПВБ; 3,4 % гліюксаля (у вигляді 43,7 %-вого розчину); 41,6 % бензину; 20 % спирту та 20 % ацетону, запропонована для склеювання металів, скла, дерева і т.д.

Відомі ацеталі, які модифіковані етиловим естером орто-кременевої кислоти, що характеризуються підвищеною водостійкістю та придатні для склеювання дерева і скла. При одержанні клеїв для деревинних матеріалів полівінілацеталі поєднують із діізоціанатами (зокрема, з гексаметилендіізоціанатом).

Технологія отримання клею БФ-4

Мета роботи: отримання модифікованого полівінілацетального клею БФ-4.

Сировина (реактиви): ФФ олігомер резольного типу (50 %-вий розчин) – 25 г, ПВБ (10 %-вий розчин в етиловому спирті) – 143 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують розчин ФФ олігомеру резольного типу, розчин ПВБ, отриману суміш нагрівають при 50-60 °С при постійному перемішуванні до отримання однорідного і прозорого в світлі розчину.

Технологія отримання ПВБ клею

Мета роботи: отримання ПВБ клею.

Сировина (реактиви): ПВБ – 6 г, етиловий спирт – 50 г, ацетон – 50 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують ПВБ та додають суміш розчинників, суміш нагрівають при 50-60 °С при постійному перемішуванні до повного розчинення ПВБ та отримання однорідного і прозорого в світлі розчину.

Дослідження властивостей клеїв на основі полівінілацеталей

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд та колір визначають візуальним розглядом в світлі в стакані з безбарвного скла діаметром 14 мм і висотою 12 мм. В стакан вносять 10-15 мл клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно

включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексикатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка клею, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 105±2 °С та витримують до постійної ваги. Після витримки бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексикаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення адгезійних властивостей

Міцність склеювання при розшаровуванні

Реактиви, посуд, матеріали: смужки тканини розміром 5*15 см, праска, щітка.

Виконання аналізу. Зразки очищають від пилу щіткою, після чого витягають по обидва боки крайні поздовжні нитки з таким розрахунком, щоб ширина кожного зразка була доведена точно до 5 см. Крайні нитки по довжині смужок по обидва боки повинні бути неушкодженими, не повинні відділятися від інших паралельних ниток. Край зразків змочують водою та добре віджимають. Потім на площу 50*15 мм наносять два шари клею. Після нанесення кожного шару клею зразки висушують на повітрі «до відлипу», потім зразки з'єднують. Склеюку роблять праскою, нагрітою до 100-120 °С. Праску притискають до ділянки, яка склеюється, через зволожену тканину. Через 10-15 с праску знімають на 2-3 с і знов притискають доти, поки зразок не висохне. Потім, не торкаючи з місця

тканину, яка склеюється, дають їй охолонути до кімнатної температури. Випробування виконують через 24 години після склеювання. Число зразків для випробування – 5.

Техніка безпеки

Полівінілацетальні основи клеїв не є токсичними або небезпечними для організму людини, основна загроза при одержанні та дослідженні полівінілацетальних клеїв виникає при контакті з їхніми модифікаторами, розчинниками та при роботі на допоміжній апаратурі та устаткуванні.

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-них розчинів. Отруєння парами можливе при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Пари формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/м³.

Ацетон, бензол, ацетальдегід та етиловий спирт – легкоспалахуючі рідини, пара яких у суміші з повітрям утворює вибуховонебезпечні суміші. Альдегіди викликають сильне подразнення слизових оболонок, очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі та подалі від джерел вогню.

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі полівінілацеталей: вихідні речовини та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі полівінілацеталей.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі полівінілацеталей.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ВИГОТОВЛЕННЯ ГУМОВИХ КЛЕЇВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Натуральний і різні синтетичні каучуки знаходять широке застосування для виготовлення клейових композицій, які призначені для склеювання гумових виробів, кріплення гуми до металу, деревини, скла та інших матеріалів. Гумові клеї являють собою розчини каучуків або гумових сумішей в органічних розчинниках.

Гумові клеї бувають як здатними, так і не здатними до вулканізації. До першої групи відносяться клеї на основі термопрена, натурального каучука й гутаперчі. Вони представляють собою розчини в органічних розчинниках. Міцність склеювання клеями не здатними до вулканізації відносно невелика.

Клеї другої групи крім каучуків містять вулканізуючі речовини. Після вулканізації ці клеї утворюють більш міцні клейові з'єднання, ніж клеї не здатні до вулканізації. Найбільше застосування знайшли клеї на основі бутадієн-нітрильних, бутадієн-стирольних, хлорованих, гідрохлорованих і полісульфідних каучуків, а також на основі поліхлоропрену. Вулканізація гумових клеїв може відбуватися як при 140-150 °С, так і при 25-30 °С (клеї здатні до самовулканізації). До складу клеїв, здатних до самовулканізації, вводять активатори та прискорювачі. Як прискорювачі вулканізації можуть бути використані діалкіламіни, як активатор – триетаноламін. Розчинниками каучуків при виготовленні клеїв звичайно є аліфатичні, ароматичні і хлоровані вуглеводні. З аліфатичних вуглеводнів найбільш широко застосовуються різні бензини. Ароматичні вуглеводні знаходять порівняно невелике застосування у вітчизняній промисловості внаслідок великої токсичності, хоча здатність їх розчиняти каучук вища за аліфатичні вуглеводні. Із хлорованих вуглеводнів найчастіше застосовується дихлоретан, який, однак, досить токсичний.

Щоб уникнути передчасної вулканізації клеїв в процесі їх отримання, готують окремо два компоненти: в один вводять прискорювач, а в інший – вулканізуючі речовини. Компоненти змішують безпосередньо перед застосуванням. Для поліпшення розчинності каучуків їх піддають попередній пластикації. Необхідно, однак, враховувати, що в ряді випадків тривала пластикація може привести до зниження міцності клейових з'єднань.

Клеї на основі поліхлоропрену. Наявність атома хлору в молекулі поліхлоропрену (наїриту) в α -положенні до подвійного зв'язку визначає стійкість вулканізаторів до старіння. Вулканізація клеїв може бути здійснена як при нормальній температурі (клеї здатні до самовулканізації), так і при підвищеній. Вулканізати мало горючі, стійкі до дії озону та

багатьох хімічних реагентів. Недоліками поліхлоропренових вулканізаторів є відносно висока густина ($1,21-1,25 \text{ г/см}^3$) і невисока морозостійкість – від мінус 40 до плюс 45 °С.

Як розчинники в поліхлоропренових клеях застосовують дихлоретан, етилацетат, амілацетат, бензол, толуол, діоксан, скипидар та ін. При цьому, концентрації клеїв становлять близько 15 %. Клеї, які містять як розчинник дихлоретан, утворюють більш міцні клейові з'єднання в порівнянні із клеями, які містять бензол.

Як прискорювачі для клеїв з поліхлоропрену, здатних до самовулканізації, застосовують ди- та поліфеноли, гексаметилентетрамін і продукти конденсації амінів з альдегідами. Дуже сильним прискорювачем є 20 %-вий спиртовий розчин їдкого натру. Процес вулканізації при звичайній температурі триває декілька діб. Для поліпшення властивостей клеїв у поліхлоропренові суміші вводять кумароноінденкові смоли. Для запобігання желатинізації клеїв в них рекомендується вводити невелику кількість спиртів.

Технологія отримання гумового клею марки 88Н

Мета роботи: отримання гумового клею марки 88Н

Сировина (реактиви): наїріт – 20 г, новолачний ФФ олігомер – 2 г, бензин – 60 мл, етилацетат 60 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують наїріт, новолачний ФФ олігомер та додають суміш розчинників – бензин і етилацетат. Отриману суміш перемішують до повного розчинення наїріту та новолаку.

Технологія отримання гумового клею марки 4НБув

Мета роботи: отримання гумового клею марки 88Н.

Сировина (реактиви): наїріт – 23 г, бензин – 50 мл, етилацетат 50 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують наїріт та додають суміш розчинників – бензин і етилацетат. Отриману суміш перемішують до повного розчинення наїріту та утворення гомогенного розчину.

Дослідження властивостей гумових клеїв

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд та колір визначають візуальним розглядом в світлі в стакані з безбарвного скла діаметром 14 мм і висотою 12 мм. В стакан вносять 10-15 мл клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка клею, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 105±2 °С та витримують до постійної ваги. Після витримки бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення адгезійних властивостей

Міцність склеювання при розшаровуванні

Реактиви, посуд, матеріали: три склеєних між собою зразки з губки Р-29 і три зразки із прогумованого капронового полотна розміром 200*50 мм. Товщина губки – $5,5 \pm 1,5$ мм, товщина прогумованого капронового полотна – не більше 1 мм, ролики масою 0,5 і 10 кг, мильна вода, бензин, розривний пристрій.

Виконання аналізу. Поверхню губки попередньо відмивають спочатку гарячою мильною водою при 60-70 °С, а потім теплою водою з наступним сушінням на повітрі. Для додання міцності на губку з однієї сторони наклеюють клеєм бязь або міпкаль і зразки витримують не менш 3 діб. Перед нанесенням на зразки випробуваного клею 4НБув поверхні, які склеюються, освіжають бензином, після чого просушують 10-15 хв.

Клей наносять на поверхню зразків по довжині 15 см. Зразки губки промащують два рази, зразки прогумованого капронового полотна – три рази. Витрата клею з в'язкістю за віскозиметром ВЗ-1 (сопло 5,4) 25-30 с на три склеєних зразки з губки – 16 ± 1 г, на три зразки із прогумованого капронового полотна – 25 ± 1 г. Сушіння та склейку зразків здійснюють при температурі не нижче 20 °С. Час сушіння кожного нанесеного шару клею: для губки Р-29 – по 25 хв., для прогумованого капронового полотна – по 20 хв. після перших двох промазок і 25 хв. після третьої промазки. Висушені зразки з'єднують промазаними сторонами та накочують спочатку кілька разів роликом масою 0,5 кг, а потім роликом масою 10 кг по три рази з кожної сторони, на гладкій поверхні, не допускаючи утворення складок і міхурів.

Через 20 хв. після склеювання зразки розшаровують на розривним пристрої при швидкості руху нижнього затиску 20 ± 20 мм/хв. Результатом для кожного зразка вважають середнє арифметичне з усіх п'яти пар максимальних та мінімальних показників навантаження при розшаруванні на ділянці 40-60 мм довжини зразка. Середній результат береться на основі розшарування трьох зразків.

Міцність склеювання при розшаруванні $P_{роз}$ (Н/м) розраховують за формулою:

$$P_{роз} = \frac{P}{b}$$

де P – середнє навантаження, при якому відбувається розшарування зразка, Н;

b – ширина зразка, м;

Визначення мимовільного розшарування шкірозамінника

Реактиви, посуд, матеріали: зразок шкірозамінника розміром 100*100 мм, пензлик, ролик масою 9-10 кг, бензин.

Виконання аналізу. Зразок шкірозамінника із боку, обкладеного гумою, ретельно протирають змоченою в бензині тканиною для видалення тальку. Після повного випару бензину (через 10-15 хв.) на гумовий шар пензликом наносять три шари клею з в'язкістю за віскозиметром ВЗ-1 (сопло 5,4) 25-30 с. Перший і другий шар, висушують по 25 хв., а третій – 15 хв. Після сушіння зразок шкірозамінника складають навпіл і поступово склеюють, наочуючи (10 разів) роликом масою 9-10 кг на рівній поверхні від лінії згину до країв для кращого видавлювання повітря. Через 8 годин після склеювання не повинно бути розшаровувань уздовж лінії згину. Поява розшаровувань уздовж лінії перегину свідчить про погану якість клею.

Техніка безпеки

Гумові клеї не є токсичними або небезпечними для організму людини, основна загроза при їх одержанні та дослідженні виникає при контакті з модифікаторами, розчинниками та при роботі на допоміжній апаратурі та устаткуванні.

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-них розчинів. Отруєння парами можливо при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Пари формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/л.

Ацетон, бензол, ацетальдегід та етиловий спирт – легкоспалахуючі рідини, пара яких у суміші з повітрям утворюють вибуховонебезпечні суміші. Альдегіди викликають сильне подразнення слизових оболонок, очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі та подалі від джерел вогню.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Гумові клеї: вихідні речовини, типи та застосування.
2. Технологія одержання гумових клеїв.
3. Дослідження властивостей гумових клеїв.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9
ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ ВІНІЛХЛОРИДУ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Полівінілхлорид (ПВХ) погано розчиняється в органічних розчинниках і тому знаходить обмежене застосування як компонент клейових композицій. ПВХ клеї застосовують головним чином для з'єднання пластмас на основі ПВХ, а також у виробництві взуття.

При виготовленні клеїв з полімерів вінілхлориду як розчинники використовують тетрагідрофуран, суміші ацетону з бензолом або трихлоретиленом. Розчинність ПВХ може бути підвищена шляхом його часткової деполімеризації або додаткового хлорування. Хлорований ПВХ, який містить 64-66 % хлору (перхлорвінілова смола), добре розчиняється в кетонах, хлорбензолі, бутилацетаті, дихлоретані та має кращі адгезійні властивості, ніж ПВХ. Клеї на його основі знайшли застосування при склеюванні шкіри, деяких вінілових й акрилових полімерів і, особливо, різних матеріалів з пластифікованого ПВХ.

Для склеювання органічного скла із застосуванням плівки на основі пластифікованого бутилметакрилату широко застосовується клей ПВ-16, який являє собою розчин перхлорвінілової смоли в дихлоретані з додаванням дибутилфталату (пластифікатор). Клей ПК-10 являє собою суміш перхлорвінілової смоли з епоксидною смолою ЕД-20 і дибутилфталатом. Клей можна зберігати впродовж 6 місяців у герметично закритій тарі. Призначення клею – приклеювання декоративно-лицювальних матеріалів (павінола та ін.) до металу й фанери.

Для одержання клеїв застосовують кополімери вінілхлориду з вінілацетатом, які отримують кополімеризацією у розчині. Найбільш часто використовуються кополімери, які містять 87 % вінілхлориду та 13 % вінілацетату. Звичайно для одержання клеїв застосовують продукти з молекулярною масою близько 25 000. Розчинниками кополімерів є деякі кетони, нітропарафіни, тетрагідрофуран, діоксан та ін. У клейові композиції рекомендується додавати такі пластифікатори, як трикрезолфосфат, дибутилсебацінат, діоктилфталат та ін. Кополімери поєднуються з акриловими і метакриловими смолами, нітрильними каучуками й каніфоллю.

Для склеювання тканин запропоновані клейові композиції на основі кополімерів вінілхлориду, вінілацетату з доданками полівінілацетату і хлоркаучука.

Для склеювання деталей оптичних приладів з силікатного скла були запропоновані клеї з кополімерів вінілхлориду в сполученні з канадським бальзамом.

Клеї з потрійних кополімерів на основі вінілхлориду (85 %) вінілацетату (14 %) і вінілмалеїнату (1 %), які мають адгезію до ряду металів, а також до тканин, деревини, паперу, відрізняються підвищеною світлостійкістю. Для склеювання шкіри запропоновані композиції, що представляють собою суміші перхлорвінілової смоли з полівінілметиловим естером.

Технологія отримання перхлорвінілового клею (I)

Мета роботи: отримання перхлорвінілового клею.

Сировина (реактиви): смола перхлорвінілова – 22,6 г, ацетон – 38,7 мл, бутилацетат – 38,7 мл.

Устаткування, прилади: місткістю 100 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 100 мл завантажують смолу перхлорвінілову та додають суміш розчинників – ацетон та бутилацетат. Отриману суміш перемішують до повного розчинення смоли перхлорвінілової.

Технологія отримання перхлорвінілового клею (II)

Мета роботи: отримання перхлорвінілового клею.

Сировина (реактиви): смола перхлорвінілова – 22 г, ацетон – 15,6 мл, бутилацетат – 11,7 мл, етилацетат – 24,3 мл, бензин – 26,4 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують смолу перхлорвінілову та додають суміш розчинників – ацетон, бутилацетат, етилацетат та бензин. Отриману суміш перемішують до повного розчинення перхлорвінілової смоли .

Дослідження властивостей клеїв на основі полімерів вінілхлориду

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд та колір визначають візуальним розглядом в світлі в стакані з безбарвного скла діаметром 14 мм і висотою 12 мм. В стакан вносять 10-15 мл клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення сухого залишку

Метод заснований на висушуванні клею при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка клею, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка клею, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса клей розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 105±2 °С та витримують до постійної ваги. Після витримки бюкс виймають, закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Вміст сухого залишку x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення адгезійних властивостей

Реактиви, посуд, матеріали: смужки шкіри розміром 2,5*13,0 см, пензлик, динамометр, розчинник.

Виконання аналізу. Визначення міцності склеювання при розшаруванні проводять на смужках шкіри розміром 2,5*13,0 см. Випробуваний клей наноситься рівномірно два рази плоским пензлем на обидві смуги шкіри. Перший шар клею висушують впродовж 40-60 хв., другий – 120 хв. при 18-20 °С і працюючій вентиляції. Після висушування плівку клею змочують розчинником, з'єднують промазаними сторонами і пресують під тиском 0,35-0,40 МПа впродовж 10 хв. Пресування проводиться між двома смугами гуми суцільної структури, які мають однакову товщину у всіх точках. Міцність склеювання при розшаруванні визначають на динамометрі через 24 години після склеювання шляхом розшарування зразків при швидкості руху нижнього затиску 200 мм/хв. Результатом для кожного зразка вважають найвищий показник зусилля при розшаруванні на відстані від краю зразка не менше 10 см. Середній результат береться на основі розшарування трьох зразків.

Визначення довготривалості висихання

Довготривалість висихання визначають шляхом нанесення клею на скляну пластину розміром 7*90 см тонким рівномірним шаром при відносній вологості повітря 70 %. За довготривалість висихання приймають час, впродовж якого на поверхні клею утворюється плівка до якої не липне скляна паличка.

Техніка безпеки

При роботі зі смолою перхлорвініловою можуть виникати дерматити, екзема, кропив'янка, свербіння і лущення шкіри, викликані виділенням зі смоли хлористого вінілу. Вінілхлорид в газоподібному стані має наркотичну дію, тривале перебування в атмосфері, в якій вміст вінілхлориду складає $50 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, викликає запаморочення, навіть до втрати свідомості. Гранично допустима концентрація його в робочих приміщеннях $30 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ (30 мг/м³).

Ацетон, бутилацетат, етилацетат та бензин – легкоспалахуючі рідини, пара яких у суміші з повітрям утворює вибуховонебезпечні суміші. Вони викликають сильне подразнення слизових оболонок, очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі й подалі від джерел вогню.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі полімерів вінілхлориду: вихідні речовини та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі полімерів вінілхлориду.
3. Дослідження властивостей клеїв основі полімерів вінілхлориду.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10
ВИГОТОВЛЕННЯ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Полівініловий спирт (ПВС), який отримують при гідролізі полівінілацетату, може бути використаний у вигляді водних розчинів для склеювання паперу і тканин з утворенням стійких до бензину, гасу та масел клейових з'єднань.

Для одержання клеїв ПВС, який представляє собою білий порошок, розчиняють у воді, причому розчинність полімеру у воді залежить від вмісту гідроксильних груп: полімер, який містить 5 % гідроксильних груп, не розчинний у воді, добре розчинний в органічних розчинниках, 20 % – частково розчинний у холодній воді, 40 % – повністю розчинний.

За кордоном водні розчини ПВС (Гельватол, Лемол, Винол, Ельванол та ін.) знаходять широке застосування у виробництві різних пакувальних матеріалів, для склеювання паперу, у палітурній справі та для інших цілей. ПВС в поєднанні із крохмалем добре склеює целофан. У ПВС клей рекомендується вводити як наповнювачі глину, казеїн та інші доданки.

Технологія отримання клею СК-1

Мета роботи: отримання полівінілового клею СК-1.

Сировина (реактиви): ПВС – 10 г, вода – 100 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують ПВС та додають воду. Вміст стакана нагрівають при температурі 40-50 °С на водяній бані при постійному перемішуванні до повного розчинення полімеру, фільтрують, після чого розчини охолоджують до 20 °С.

Технологія отримання клею Гельватон

Мета роботи: отримання полівінілового клею Гельватон.

Сировина (реактиви): ПВС – 60 г, вода – 100 мл.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 200 мл, скляна паличка, водяна баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 200 мл завантажують ПВС та додають воду. Вміст стакана нагрівають при температурі 40-50 °С на водяній бані при постійному перемішуванні до повного розчинення полімеру, фільтрують, після чого розчини охолоджують до 20 °С.

Дослідження властивостей клеїв на основі ПВС

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд та колір визначають візуальним розглядом в світлі в стакані з безбарвного скла діаметром 14 мм і висотою 12 мм. В стакан вносять 10-15 см³ клею та розглядають її в світлі.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають клей, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок клею і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення життєздатності

Життєздатністю клею прийнято називати період часу, впродовж якого він з плинного, рідкого стану переходить в желатиноподібний. Таке перетворення може бути здійснене під дією різних затверджувачів і зміни температури. Період часу, необхідний для перетворення плинного ПВС клею на желатиноподібний стан при температурі 20 °С, називають життєздатністю клею.

Апаратура і реактиви: стакан місткістю 100 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Клеї при періодичному перемішуванні витримують при 20±1°С до початку желатинізації. Якщо температура навколишнього середовища вище або нижче вказаної, то випробування треба проводити у водяному термостаті при 20±1 °С, при цьому рівень клейового розчину в стаканчику має бути на 10-20 мм нижче рівня води в

термостаті. За час желатинізації приймають час (дів) від моменту приготування клейового розчину до моменту втрати плинності розчину.

Визначення адгезійних властивостей

Апаратура і реактиви: дві смужки паперу для письма №1 розміром 5*15 см кожна, ексикатор, секундомір.

Виконання аналізу. Беруть дві смужки паперу, на одну з них кистю наносять тонким рівномірним шаром клей, залишаючи один кінець непромазаним. Накладають на неї другу, чисту смужку і притискають до першої. Зразок сушать впродовж 5 хв. при 20 °С в ексикаторі, потім смужки беруть за вільні від клею кінці і розривають (випробування на розшаровування), спостерігаючи за характером розриву. Адгезійні властивості вважають за задовільні, якщо папір розривається по фактурі.

Техніка безпеки

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання клею, результати аналізів клею.

Контрольні запитання

1. Клеї на основі ПВС: вихідні речовини та застосування.
2. Технологія одержання клеїв на основі ПВС.
3. Дослідження властивостей клеїв на основі ПВС.

2. ПОЛІМЕРНІ ГЕРМЕТИКИ

ВСТУП

У зв'язку з розвитком сучасної техніки і появою нових конструкцій, машин, апаратів і виробів, що експлуатуються в умовах дії високих і низьких температур, тиску або вакууму, різного роду агресивних середовищ і випромінювань, проблема герметизації набуває надзвичайно важливого значення. Останнім часом як матеріали ущільнювачів разом з формовими і листовими прокладками все частіше стали використовуватися герметизуючі матеріали або герметики.

Основою найпоширеніших в даний час полімерних герметиків є синтетичні високомолекулярні каучуки і різні олігомери (еластомери). Відомі і знаходять широке застосування герметики на основі синтетичних смол і таких, наприклад, природних матеріалів, як бігуми, оліфа, кам'яновугільні смоли, асфальти.

Залежно від природи полімеру герметики підрозділяються на ті, що здатні до вулканізації або затверджуючі; невисихаючі або незатверджуючі мастики, пасти, шпатльовки і висихаючі.

За випускною формою герметики можна розподілити на формові (або профільовані) н неформові (у вигляді плинної або пастоподібної маси). Відформованими у вигляді джгутів, смуг або шнурів різного перетину і довжини можуть бути тільки герметики невисихаючого типу. Такі герметики доцільно використовувати в конструкціях з невеликими допусками і з геометричними розмірами, які суворо регламентуються. В інших випадках доцільно застосовувати в'язкоплинні або пастоподібні герметики, які легко заповнюють будь-які зазори.

За пружними властивостями герметики умовно розподіляють на чотири групи: еластичні (пружні), пластичні, еластопластичні і пластоеластичні. Насправді немає герметиків, які мають тільки еластичні або тільки пластичні властивості; еластопластичними матеріалами є такі, в яких переважають пружні властивості, а пластоеластичними – в яких превалюють пластичні властивості. В деяких випадках (наприклад, при герметизації стиків в будинках) наявність пластичних властивостей – позитивний чинник, оскільки при кожній подальшій деформації (розтягуванні або стисненні) в процесі експлуатації загерметизованої конструкції напруження, які виникають в шві, зменшуються.

За методами нанесення залежно від вихідної в'язкості герметики розподіляють на шпательні (для нанесення різними шпателями, кельмами, лопатками, ножами, стамесками, шприцами з філь'ерами різного перетину і розміру), пензельні (для нанесення пензлями,

найчастіше ці герметики мають в своєму складі розчинник), для нанесення методами поливу, занурення, розпилювання, обволікання (ці герметики обов'язково містять розчинник) і лігтєві компаунди (для нанесення шляхом заливки в зазор, такі герметики не містять розчинники).

За кількістю компонентів герметики підрозділяються на однокомпонентні і багатокомпонентні (найчастіше двокомпонентні).

Процес виготовлення герметиків, здатних до вулканізації, є аналогічним процесу приготування фарб і складається з двох основних операцій: змочування полімером інгредієнтів і їх попереднє змішування в закритому змішувачі з лопатями пропелерного або Z-подібного типу, а потім остаточне перемішування (гомогенізація) і перетирання суміші. Приготування паст тільки в змішувачі без подальшої гомогенізації на машині для перетирання фарб можливе, але не для всіх полімерів. Для паст на основі рідких тіюколів двохстадійне змішування є обов'язковим.

Невисихаючі герметики, як правило, також готують в дві стадії: отримання гумової суміші у вигляді листу або маси, а потім отримання мастики в змішувачі шляхом додавання в гумову суміш пластифікаторів і пом'якшувальних речовин. В окремих випадках (залежно від рецептури) герметики готують при високій температурі або тільки на вальцах і в гумозмішувачі.

Висихаючі герметики також готують в дві стадії: отримання гумової суміші на вальцах або в гумозмішувачі, а потім отримання герметика в клеємішалці шляхом введення в гумову суміш розчинників.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11
ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ГЕРМЕТИКІВ НЕВИСИХАЮЧОГО ТИПУ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Невисихаючі герметики – це термопластичні матеріали, які розм'якшуються при нагріванні при певній температурі і переходять у в'язкоплинний стан. При охолодженні вони повертаються в первинний стан (незалежно від числа циклів нагрівання і охолодження). Такі герметики в процесі експлуатації залишаються в пластичному або пластоеластичному стані й застосовуються найчастіше для герметизації різного роду роз'ємних з'єднань, які піддаються періодичному демонтажу.

Герметики невисихаючого типу можна розглядати як багатокомпонентну єдину дисперсну систему, що складається в основному з двох фаз, які знаходяться в різних агрегатних станах і мають поверхню розділу – полімерної рідкоеластичної та твердої. Полімерна фаза – це термодинамічно стійкий розчин із суміші каучуку та пластифікатору. Її можна розглядати як дисперсійне середовище; тверду фазу складають наповнювач та інші порошкоподібні доданки, вона є дисперсною фазою.

В більшості випадків, герметики невисихаючого типу складаються з трьох основних компонентів, які виконують такі функції:

Полімерна основа – формує рухому просторову сітку і надає системі пружноеластичні властивості, міцність, адгезію, атмосферостійкість, стійкість до агресивних середовищ та ін.

Пластифікатор і пом'яшувач – розпушують структуру каучуку та досить інтенсивно знижують структурну в'язкість. Сумісність полімеру з пластифікатором та їх здатність утворювати термодинамічно стійкі розчини попереджують міграцію пластифікатору із системи.

Наповнювач – ущільнює і стабілізує просторову сітку і забезпечує однорідність герметика, а також консистенцію, необхідну для його нанесення.

Для виготовлення невисихаючих герметиків використовуються головним чином високомолекулярні і низькомолекулярні каучуки з низькою ненасиченістю або повністю насичені (не містять подвійних зв'язків) – поліізобутиленовий, бутилкаучук, етилен-пропіленовий. Ці каучуки в невулканізованому стані характеризуються високою стійкістю до дії кисню, озону, кислот, лугів, окислювачів, світла, а також високими показниками діелектричних властивостей, газо- і водонепроникністю, не вимагають вулканізації.

Можна встановити деякі закономірності в складанні рецептур герметиків у залежності від умов їх використання. Так, при створенні герметиків для використання їх в

якості гідроізоляції м'якої покрівлі, трубопроводів, фланцевих з'єднань вентиляційних каналів, швів облицювання зрошувальних систем полімери-каучуки і пластифікатори суміщаються частіше за все з бігумом, асфальтом або гудроном. При цьому вказані доданки попередньо розчиняють у петролейному естері, гексані, толуолі та інших розчинниках або нагрівають до високої температури (100-130 °С). До такого ж роду доданок можна віднести і кам'яновугільну смолу.

Технологія отримання бутилкаучукового герметика

Мета роботи: отримання бутилкаучукового герметика.

Сировина (реактиви): бутилкаучук – 70 г, поліпропілен атактичний – 30 г, асфальт – 10-20 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, металева або дерев'яна паличка, піщана баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують бутилкаучук, поліпропілен атактичний та асфальт. Вміст стакана нагрівають при постійному перемішуванні при температурі 140-150 °С на піщаній бані до отримання однорідної маси.

Технологія отримання герметика з електропровідними властивостями

Мета роботи: отримання герметика з електропровідними властивостями.

Сировина (реактиви): поліізобутилен – 25 г, поліетилен низького тиску – 60 г, ацетиленова сажа – 15 г, стеарат кальцію – 1,0 г, органічна кислота (лимонна, себацінова, кротонова, сульфосаліцилова) або сорбіт – 5,0 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 150 мл, металева або дерев'яна паличка, піщана баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 150 мл завантажують поліізобутилен, поліетилен низького тиску, ацетиленову сажу, стеарат кальцію, органічну кислоту або сорбіт. Вміст стакана нагрівають при постійному перемішуванні при температурі 140-150 °С на піщаній бані до отримання однорідної маси.

Дослідження властивостей невисихаючих герметиків

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд герметиків визначають візуальним оглядом герметика при нанесенні його тонким шаром на скляну пластинку. При цьому герметик повинен бути однорідним за кольором та консистенцією і не мати сторонніх включень і нерозмішаних часток сипучих інгредієнтів, які входять до його складу.

Визначення однорідності

Однорідність герметиків визначають за методом, сутність якого полягає у візуальному огляді поперечних зрізів матеріалу або виробу і у підрахунку та вимірі включень на поверхні зрізів.

Апаратура і реактиви: ніж або скальпель, лупа, лампа розжарювання

Виконання аналізу. Число зразків для випробувань повинно бути не менш трьох. Довжина зразка повинна бути не менш 350 мм. На кожному зразку випробовуваного матеріалу за допомогою ножа або скальпеля, змоченого водою, виконують не менше трьох поперечних зрізів на відстані 100 ± 10 мм один від одного, відступаючи від одного з країв на 50 ± 5 мм.

Кожну поверхню зрізу випробовуваного матеріалу оглядають за допомогою лупи, підраховують і вимірюють включення. Візуальний огляд роблять при освітленні поверхні зрізу лампою розжарювання, яка перебуває на відстані 500 ± 25 мм від поверхні зрізу. Відстань очей контролера від поверхні зрізу – 300 ± 25 мм. Число та розмір включень у кожному зрізі одного зразка повинні відповідати вимогам на конкретний вид герметика. Число зразків, не відповідних вимогам до герметика за однорідністю, повинно бути не більше одного з усіх випробуваних зразків.

Визначення густини

Апаратура і реактиви: стакан, штангенциркуль, ніж, ваги.

Виконання аналізу. Стакан зважують (m_1), вимірюють його внутрішній діаметр d і висоту h і заповнюють герметиком таким чином, щоб не утворювалися пухирці повітря. Надлишок зрізують ножом. Підготовлений зразок зважують (m_2).

Густину герметика ρ (г/см³) обчислюють за формулою:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V},$$

де m_1 – маса стакану, г;

m_2 – маса стакану з наважкою герметика, г;

V – об'єм герметика, який дорівнює внутрішньому об'єму стакана, який обчислюється за формулою:

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h,$$

де d – внутрішній діаметр стакана, см;

h – висота стакана, см.

Визначення концентрації

Метод заснований на висушуванні герметика при 120 ± 5 °С впродовж 2 годин.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 120 ± 2 °С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять $2 \pm 0,1$ г зразка, типу СН 45/13 – $1,5 \pm 0,1$ г, типу СН 34/12 – $1,0 \pm 0,1$ г зразка, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса герметик розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 120 ± 5 °С та витримують впродовж 2 годин. Після висушування бюкс закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Концентрацію x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення міграції пластифікатору

Апаратура і реактиви: латунне кільце висотою 5,0 мм з зовнішнім та внутрішнім діаметрами 25,0 та 20,0 мм відповідно, фільтрувальний папір з вмістом золи 0,00012 г у фільтрі діаметром 70 мм, скляна плитка.

Виконання аналізу. Зразок герметика, який не піддається негайному випробовуванню, зберігають при кімнатній температурі на підложці, яка не поглинає (не всмоктує) пластифікатор.

На скляну плитку кладуть фільтрувальний папір і ставлять на нього латунне кільце, яке заповнюють герметиком. Виготовлений таким чином зразок витримують при температурі 100 ± 5 °C впродовж 4 годин. Результат вважають позитивним, якщо на фільтрі немає слідів пластифікатору поза зовнішнім діаметром кільця.

Техніка безпеки

Пил від сажи та порошкових інгредієнтів герметиків викликає захворювання верхніх дихальних шляхів, органів дихання й травлення. Для попередження отруєнь необхідно роботи з отримання та дослідження герметиків проводити в приміщеннях з вентиляцією. Треба дотримуватись обережності при роботі з кислотами, при попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання герметика, результати аналізів герметика.

Контрольні запитання

1. Невисихаючі герметики: вихідні речовини, властивості та застосування.
2. Технологія одержання невисихаючих герметиків.
3. Дослідження властивостей невисихаючих герметиків.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ГЕРМЕТИКІВ ВИСИХАЮЧОГО ТИПУ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

Висихаючі герметики є розчинами гумових сумішей певного складу в органічних розчинниках, які відносяться до термопластичних матеріалів, проте на відміну від невисихаючих вони в процесі експлуатації знаходяться в еластичному стані. При експлуатації герметики цієї групи знаходяться у в'язкоплинному стані, але після нанесення на поверхню і випаровування розчинника вони стають еластичними і гумоподібними. При додаванні розчинника висихаючі герметики можуть бути переведені знов у в'язкоплинний стан.

Висихаючі герметики одержують на основі високомолекулярних синтетичних каучуків, здатних до вулканізації – бутадієн-стирольних, бутадієн-нігрільних, хлоропренових, карбоксилвмісних, а також термоеластопластів (бутадієн-стирольних, ізопрен-стирольних, уретанових та ін.) в поєднанні з феноло-формальдегідними, індекумароновими, терпеновими та іншими смолами.

Герметики, які являють собою рухомі легколетючі рідини 25-35 %-вої концентрації, з в'язкістю близько 10-20 Па·с, наносять пензлем, розбризкуванням, зануренням. Пастоподібні густі герметики з в'язкістю 300-400 Па·с і вмістом сухого залишку 45-70 % наносять шпателем, лопаткою, шприцом ручної або пневматичної дії.

Висихаючі герметики постачають готовими до вжитку. Це зумовлює простоту і технологічність їх використання. У порівнянні з невисихаючими герметиками цим герметикам потрібен час для утворення еластичної плівки.

Для отримання плівки заданої товщини необхідне багатократне пошарове нанесення герметика. При нанесенні товстого шару герметика малої в'язкості затримується виділення летких продуктів і спостерігається утворення пор, що може привести до порушення герметичності конструкції. Герметики з концентрацією 45-70 % можна наносити шаром до 2-3 мм за один раз, однак при цьому спостерігається утворення в шарі герметика пор, які не сполучаються між собою.

Висихаючі герметики, які наносяться пензлевим способом, застосовують як для поверхонь, так і для внутрішньошовної герметизації, в той час як герметики, які наносяться шпателем, використовують, як правило, тільки для поверхневої герметизації. Для отримання гладкої рівної поверхні герметик можна промазати пензлем, який змочений тим же розчинником, на основі якого він виготовлений. При загустінні або

у випадку необхідності висихаючі герметики можна розріджувати розчинником до потрібної консистенції.

Готовність герметиків до експлуатації залежить тільки від швидкості випару розчинника, який входить до їх складу, тому що висихаючі герметики не піддаються затвердженню.

Технологія отримання хлоропренового герметика

Мета роботи: отримання хлоропренового герметика.

Сировина (реактиви): неопрен – 70 г, оксид магнію – 4 г, антиоксидант – 2 г, крейда – 150 г, пластифікатор – 30 г, оксид цинку – 5 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 350 мл, металева або дерев'яна паличка, піщана баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 350 мл завантажують неопрен, оксид магнію, антиоксидант, крейду, пластифікатор та оксид цинку. Вміст стакана нагрівають при постійному перемішуванні при температурі 140-150 °С на піщаній бані до отримання однорідної маси.

Технологія отримання висихаючого герметика

Мета роботи: отримання висихаючого герметика.

Сировина (реактиви): ФФ олігомер, модифікований бутанолом – 45 г, ксилол – 115 г, оксид магнію – 7,5 г.

Устаткування, прилади: стакан місткістю 350 мл, металева або дерев'яна паличка, піщана баня.

Хід роботи

В стакан місткістю 350 мл завантажують ФФ олігомер, модифікований бутанолом, ксилол та оксид магнію. Вміст стакана нагрівають при постійному перемішуванні при температурі 80-90 °С на водяній бані до отримання однорідної маси.

Дослідження властивостей висихаючих герметиків

Визначення зовнішнього вигляду

Зовнішній вигляд герметика визначають візуально. Пробу герметика або пасти масою не більш 10 г розмазують шпателем тонким шаром по поверхні пластинки із

прозорого безбарвного скла площею біля 100 см² і розглядають пластинку на світло. Герметик повинен бути однорідним за кольором та консистенцією і не містити сторонніх включень, а також часток порошкоподібних компонентів.

Визначення умовної в'язкості

Апаратура і реактиви: віскозиметр ВЗ-4 (рис. 1), стакан місткістю 150 мл, пробірки, секундомір.

Виконання аналізу. Віскозиметр за допомогою настановних гвинтів встановлюють так, щоб його верхній край був в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять стакан місткістю не менше 150 мл. Отвір сопла знизу закривають пальцями, у віскозиметр з лишком наливають герметик, щоб утворився випуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Надлишок розчину і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або палички. Потім відкривають отвір сопла і одночасно включають секундомір. У момент першого переривання струменя герметика секундомір зупиняють і фіксують час закінчення з похибкою не більше 0,2 секунди.

Визначення концентрації

Метод заснований на висушуванні герметика при 100-105 °С до постійної маси.

Апаратура і реактиви: сушильна шафа з терморегулятором, що підтримує температуру 110±2°С, ексікатор, бюкси скляні типу СН 60/14, СН 45/13 або СН 34/12, хлорид кальцію кристалічний, прожарений, ваги.

Виконання аналізу. Бюкс з кришкою, висушений до постійної маси, зважують з похибкою не більше 0,0002 г. У бюкс типу СН 60/14 вносять 2±0,1 г зразка, типу СН 45/13 – 1,5±0,1 г, типу СН 34/12 – 1,0±0,1 г зразка, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Похитуванням бюкса герметик розподіляють рівномірним шаром. Потім кришку знімають і разом з бюксом переносять в сушильну шафу, нагріту до 100-105 °С. Через кожні 30 хв. витримки бюкс виймають та зважують. Висушування закінчують при досягненні постійної маси, бюкс закривають кришкою і охолоджують в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію. Після охолодження до кімнатної температури закритий бюкс зважують.

Допускається проводити сушіння герметика під інфрачервоною лампою при температурі 110±5 °С до постійної маси. Перше зважування роблять через 4±1 хв.

Концентрацію x (%) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

де m – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка після висушування, г;

m_1 – маса бюкса з кришкою, г;

m_2 – маса бюкса з кришкою і наважкою зразка до висушування, г.

Визначення життєздатності

Під життєздатністю герметиків розуміють час, впродовж якого вони легко наносяться на металеву або скляну поверхню, добре розмазуються шпателем і прилипають до поверхні.

Апаратура і реактиви: гладка металева або скляна пластина площею не менш ніж 100 см^2 , бензин або ацетоном, шпатель.

Виконання аналізу. Випробування проводять при температурі $23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ і відносної вологості повітря 45-85 % через кожні 15-30 хв. при $15-30\text{ }^\circ\text{C}$ і відзначають час, коли герметик ще можна наносити, він добре розмазується та прилипає до поверхні.

Ретельно перемішаний герметик масою 40-60 г наносять на гладку металеву або скляну пластину площею не менш 100 см^2 , попередньо знежирену бензином або ацетоном. Частину герметика розмазують шпателем по пластині і повторюють цю операцію з кожною наступною частиною герметика через кожні 30 ± 5 хв. доти, поки він зберігає свою життєздатність, тобто не перестає розмазуватися по поверхні і прилипати до неї. За результат випробування приймають час, коли герметик ще зберігає життєздатність.

Визначення липкості

Апаратура і реактиви: гладка металева або скляна пластина, скляна паличка діаметром 5 мм із оплавленим кінцем .

Виконання аналізу. Визначення часу зникнення липкості проводять органолептичним способом через кожні 15-30 хв. шляхом приготування герметика і нанесення його на гладку металеву або скляну пластину. Відсутність прилипання герметика до скляної палички діаметром 5 мм із оплавленим кінцем при легкому дотику її до поверхні герметика (герметик не тягнеться слідом за паличкою та не залишає на ній слідів) свідчить про зникнення липкості. Як і при визначенні життєздатності, у цьому випадку повинні фіксуватися температура і відносна вологість повітря.

Техніка безпеки

Пил від порошкових інгредієнтів герметиків викликає захворювання верхніх дихальних шляхів, органів дихання й травлення. Для попередження отруєнь необхідно роботи з отримання герметиків проводити в приміщеннях з вентиляцією. Треба

дотримуватись обережності при роботі з кислотами, при попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-них розчинів. Отруєння парами можливо при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Пари формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/м³.

Ацетон, ксилол та бензин – легкоспалахуючі рідини, пара яких у суміші з повітрям утворює вибуховонебезпечні суміші. Вони викликають сильне подразнення слизових оболонок, очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі і подалі від джерел вогню.

Слід дотримуватись обережності при роботі з відкритим вогнем та гарячою водою. При опіках слід обробити уражене місце шкіри концентрованим розчином перманганату калію (марганцівки) або етиловим спиртом. Важкі й глибокі опіки з утворенням міхурів або омертвінням тканин вимагають спеціального медичного лікування.

Оформлення роботи

При оформленні роботи у лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику отримання герметика, результати аналізів герметика.

Контрольні запитання

1. Висихаючі герметики: вихідні речовини, властивості та застосування.
2. Технологія одержання висихаючих герметиків.
3. Дослідження властивостей висихаючих герметиків

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
2. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. Изд. 3-е, перераб, и доп. – М.: Химия, 1976. – 504 с.
3. Справочник по клеям / Л.Х.Айрапетян, В.Д.Заика, Л.Д.Елецкая, Л.А. Яншина. –Л.: Химия, 1980. – 304 с.
4. Сборник технических условий на клеящие материалы. – Л.: Химия, 1975. – 464 с.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до виконання лабораторних робіт

з курсу «Технологія виробництва синтетичних та природних клеїв та герметиків»

для студентів 6.05130108 "Хімічні технології високомолекулярних сполук"

Роботу до видання рекомендував

Укладачі Г.М. Черкашина,

В.В. Лебедев,

М.Р. Дуднік

Відповідальний за випуск О.М. Рассоха

Редактор